Ángel Vian Ortuño

Introducción a la Química Industrial

EDITORIAL REVERTÉ

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

Introducción a la
Química Industrial

Segunda edición

Por el **Prof. Dr. Ángel Vian Ortuño**, **UCM**
Del Colegio L. de Eméritos. Numerario del Instituto de España y de la Academia Scientiarum el Artium Europaea.

Con la colaboración de los Profesores Doctores:

Brusi García-Amado, José Mª, UCM
Cartagena Causapé, Mª del Carmen, UPM
Corresp. del I. de España

Gálvez Morros, Magdalena, UCM
Guardiola Fromento, Elita, UCM
Guardiola Soler, Jesús, UAH
Jiménez-Gómez, Segundo, UPM
Numerario del I. de España

López-Mateos, Federico, UCM
López-Pérez, Baldomero, UCM
Luis Luis, Pedro, UCM
Mirada Coronel, Fernando, UCM
Rodríguez-Jiménez, Juan José, UMA
Rodríguez-Somolinos, Francisco, UCM
Romero González, Ángel, UAH
Soler Andrés, Antonio, UMU

UCM: Univ. Complutense, Madrid; **UPM:** Univ. Politécnica, Madrid;
UAH: Univ. de Alcalá de Henares; **UMA:** Univ. de Málaga; **UMU:** Univ. de Murcia

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Barcelona • Bogotá • Buenos Aires • Caracas • México

Introducción a la Química Industrial
Segunda edición

Copyright © A. Vian Ortuño, J. M. Brusi García-Amado, M. C. Cartagena Causapé, M. Gálvez Morros, E. Guardiola Fromento, J. Guardiola Soler, S. Jiménez-Gómez, F. López-Mateos, B. López-Pérez, P. Luis Luis, F. Mirada Coronel, J. J. Rodríguez-Jiménez, F. Rodríguez-Somolinos, A. Romero González, A. Soler Andrés

Edición en e-book:
© Editorial Reverté. S.A., 2012
ISBN: 978-84-291-9204-9

Edición en papel:
© Editorial Reverté. S.A., 1994
ISBN: 978-84-291-7933-0

Propiedad de:
EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Loreto, 13-15, Local B
08029 Barcelona
Tel: (34) 93 419 33 36
Fax: (34) 93 419 51 89
reverte@reverte.com
www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

Que consuelo sin nombre no perder la memoria;
tener los ojos llenos de los tiempos pasados …

R. Alberti

La primera edición de esta obra (1976) se agotó pronto y hubo de ser repuesta varias veces, por reimpresiones; primero, porque estuve falto de tiempo para actualizar por mí mismo un texto tan trabajoso y cambiante, y después, jubilado, por el desconcierto que suele aparecer en esas circunstancias. Como seguía existiendo buena demanda del libro, acabé por decidirme a emprender esta nueva edición invitando a participar en ella a un grupo de valiosos colegas, discípulos casi todos ellos, por lo que se podía dar por descontada su compenetración con la obra y su sentido. Así, he puesto a disposición de estos colaboradores el texto anterior para que lo utilizaran en la medida que lo creyeran conveniente. Mi papel ha consistido en poco más que procurar que la multiplicidad de autores no afecte a la unidad de criterio imprescindible en los textos de carácter formativo. La verdad es que ha sido fácil lograrlo.

Se ha ampliado el número de capítulos, que pasa de 16 a 21: Hay un nuevo tema general sobre la industria química, el problema industrial de las materias primas y los residuos, otro sobre energía y un tercero sobre el aprovechamiento industrial de los residuos de carácter vital.

En el desarrollo de algunos temas se ha dado entrada intencionadamente a unidades de medida del sistema internacional (SI) que todavía no son de uso generalizado en Tecnología, pero que habrán de irse adoptando sin tardanza.

La estructura del contenido sigue la línea inspiradora de la primera edición: Considerar las distintas materias primas disponibles para derivar de cada una los productos industriales posibles, método expositivo cuyo desarrollo no conduce a una serie de monografías aisladas y sí permite que aparezcan por sí mismas las posibilidades de evolución de unas y otras industrias y productos.

Queda, pues, articulado el texto en cinco grandes secciones conforme al origen o fuente de las materias primas, con un total de 21 capítulos.

I: TEMAS GENERALES. Caps. 1 y 2
II: LA ATMÓSFERA. Cap. 3
III: LA HIDROSFERA. Caps. 4 y 5
IV: LA LITOSFERA. Caps. 6 al 14.
V: LA BIOSFERA. Caps. 15 al 21.

Invito a quienes accedan a estas páginas a la lectura del prólogo a la primera edición, que he querido conservar intacto para justificar este modo de exponer la Química Industrial.

Gustosamente deseo expresar mis gratitudes a quienes de una u otra forma han hecho posible este libro:

- *A los colaboradores, por la cariñosa acogida que dieron a mi propuesta, a pesar de la sobrecarga de trabajo y las molestias que para cada uno de ellos ha supuesto su participación,*
- *al Colegio Libre de Eméritos Universitarios porque el honor de pertenecer a su claustro es para mi estímulo bastante para no decaer en la tarea, y*
- *al prestigioso editor Don Felipe Reverté, cuyo amable ofrecimiento fue una razón más para sentir la ilusión de ver realizado este libro con la calidad que su buen hacer editorial aseguraba.*

ÁNGEL VIAN ORTUÑO

Ciudad Universitaria, Madrid. Octubre, 1994

PRÓLOGO A LA PRIMERA EDICIÓN

Ergo sciencia studium relationam inter quod mutatur et quod manet est.

Aristóteles

El contenido del presente libro recoge mis explicaciones de cátedra durante estos últimos años. No abarca toda la asignatura llamada Química industrial, porque las partes metalúrgica y bioquímica se cursan por separado en la Facultad de Ciencias Químicas en que profeso.

Hasta ahora, esta información venía siendo editada —para los alumnos y sólo para ellos— en forma de Apuntes por el Servicio de Publicaciones de la Facultad, a bajo precio y sin lucro personal para nadie. Pero las dificultades de su distribución, el insistente ruego de mis colaboradores, la incitación de muchas personas ajenas a la docencia y la amable insistencia de editorial Alhambra —en particular de su directivo Sr. Esteban, antiguo y brillante alumno— han acabado por vencer mi resistencia a que los Apuntes cristalizaran *como ahora lo han hecho.*

Quedan en pie muchas de mis reservas: Ni el texto ni las figuras tienen las formalidades que yo quisiera ver en el libro; el estudiante tendrá que pagar más por la misma información; como las ediciones serán ahora más largas, la posibilidad de actualizarlas se amengua… y también me contraría la desfavorable impresión que pueda tener el lector no alumno al dejar de recibir el complemento de texto que corresponde a los ejercicios de fin de capítulo, desarrollados vía seminario en la Facultad. El desarrollo supondría un volumen más, y acaso su publicación sea futura tarea del equipo de profesores de la cátedra.

Consciente de las limitaciones formales de la obra y, por ello, con muchas dudas y no menos humildad comparezco como autor ante un público mucho más crítico y exigente que aquel para el que se pensó el texto. Bienvenida será la crítica que quieran hacerme si con ella perfecciono mi trabajoso y entusiasta magisterio. En realidad, no necesito ni deseo otra satisfacción por el esfuerzo presente.

El desarrollo de la temática de la obra supone un nivel adecuado de preparación científica del alumno que ha de seguirlo, formado ya en las enseñanzas básicas de la Tecnología química —Operaciones, Procesos, Control, Dibujo, etc.— y en Economía de la producción. La Química industrial viene a ser entonces la disciplina integradora de esos saberes.

En efecto, la formación del químico técnico —o químico industrial, o ingeniero químico, o como guste llamársele— no puede quedar reducida, en el ámbito universitario, al conocimiento de las "operaciones" de orden físico, químico y fisicoquímico que pueden estar presentes en los "procedimientos" quimicoindustriales, es decir, a las meras técnicas operativas. Porque se perdería el sentido de la finalidad —que es lo que hace transcender a la Tecnología— y, con ello, la dimensión cultural ineludible en la formación universitaria. Toda cultura es de algo y, sobre todo, para algo.

Debo insistir en estos puntos de vista, porque desde que apareció como modalidad didáctica la llamada —mal llamada— Ingeniería química, subyace la cuestión de la autenticidad de la Química industrial. A mi entender, la Química industrial carece, en efecto, de sentido si no logra coordinar la multiplicidad propia de su campo de estudio. De hecho, no puede decir todo de los distintos "procedimientos", pues sería pura utopía; ni le sería lícito abreviar su tarea amparándose en la ordenación taxonómica, o poco más, a que tiende toda función descriptiva. Debe fundamentarse en la apreciación de la esencia o naturaleza real de su contenido propio, es decir, en aquello que determina que las cosas sean lo que son, en lo que constituye su dimension permanente — quod manet est*— siendo bien cierto que nuestra ciencia se caracteriza por su mutabilidad,* quod mutatur est. *¿Cómo, entonces, fundir lo múltiple y variable, lo esencial con lo contingente, cuando esto es aquello?*

Pienso que lo esencial de toda ciencia aplicada ha de centrarse en su aplicación, es decir, en torno a una necesidad humana. Para esto ha creado el Hombre la Tecnología. Y si toda aplicación supone algo que aplicar —en nuestro caso, un abono, un combustible, etc.— y ese algo implica una materia prima transfosrmable en producto útil, la unicidad, lo permanente del

sistema ha de encontrarse en la materia prima, y la diversidad en las posibilidades de las distintas secuencias técnicas que conducen a productos diversos *capaces de aplicaciones utilitarias* diferentes.

Por eso vengo manteniendo que la exposición de la Química industrial debe basarse en el estudio sistemático de las materias primas: el aire, el agua, el agua del mar, materias de la litosfera, la biosfera…comenzando por describirlas y razonando después el repertorio de transformaciones posibles, en cada caso, para llegar a productos útiles, con lo que aparecen en toda su contingencia los efectos circunstantes capaces de hacer preferible aquí y ahora una u otra vía de aprovechamiento.

La síntesis de conceptos que así puede lograrse y el fácil descubrimiento de su interrelación permiten integrar los saberes científicos con los hechos "prácticos" y, consecuentemente, ampliar la formación y el horizonte cultural del estudiante –la Cultura, ya lo he dicho, tiene siempre un para qué— *al mostrarle* cómo *opera hoy la industria química, por* qué *lo hace así* ahora, *y cómo* podría *evolucionar el sistema productivo si fueran otras las circunstancias, es decir, las necesidades humanas y/o las posibilidades de la Tecnología*[1].

Por eso, no se tomen los abundantes datos del texto —rendimientos, temperaturas, producciones, etc.— como resultado de una incontenida y contradictoria erudición, sino como elementos para ilustrar ejercicios numéricos y temas de seminario, cual muchos de los que se recogen al final de cada capítulo. Aun así, algunos exigirán, intencionadamente, consulta bibliográfica más amplia.

Las notas bibliográficas de fin de capítulo excluyen las obras generales de la especialidad: DUPONT*: Cours de Chimie Industrielle;* WINNACKER-WEINGAERTNER: *Chemische Technologie;* RIEGEL-KENT: *Química Industrial;* FAITH-KEYES-CLARK: *Industrial Chemicals; y las extensas enciclopedias de* ULLMANN *y de* KIRK-OTHMER.

Me ayudaron en la redacción inicial de algunos capítulos mis antiguos colaboradores, hoy catedráticos de las Universidades de Murcia, Zaragoza y Bilbao, repectivamente, Drs. ANTONIO SOLER *(Cap. 15),* FEDERICO LÓPEZ-MATEOS *(Cap. 11) y* ANGEL ROMERO *(Caps. 7 y 9); los también colaboradores Profs. Adjuntos Drs.* ANTONIO SEGURA *(Cap. 3),* JOSÉ MARÍA BRUSI (*Cap. 2) y* VALENTÍN GONZÁLEZ *(Cap. 1), y el ex-Profesor Ayudante* D. MANUEL ROMERO *(Cap. 3). Mi agradecimiento a todos ellos y también al Prof. Adjunto Dr.* JULIO TIJERO *y a los Ayudantes D.ª* ELITA GUARDIOLA, D. JUAN RODRÍGUEZ, D. JESÚS GUARDIOLA, D. JUAN AGUADO *y* D. LUIS ADRADOS *por el cuidado que han puesto en la corrección de las pruebas de este libro en un momento en que, urgido por otras obligaciones universitarias imprevistas y recientes, yo no podía dar cima a esta trabajosa tarea con la prontitud y minuciosidad necesarias. Mi gratitud igualmente a los muchos alumnos cuyas observaciones han servido para perfeccionar las explicaciones de clase y el texto que las ha recogido. Y a editorial Alhambra la afectuosa acogida que ha dado a estas páginas y el cuidado que ha puesto en su presentación editorial.*

ÁNGEL VIAN ORTUÑO

Madrid, Ciudad Universitaria 1 de septiembre, 1976.

---

[1] He expuesto con mayor extensión mi concepto sobre las enseñanzas quimicotécnicas en el artículo "La Química técnica como enseñanza universitaria", *Química e Industria*, vol. 15, mayo-junio, 1968.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

ÍNDICE ANALÍTICO

CAPÍTULO 1 **ASPECTOS GENERALES DE LA QUÍMICA INDUSTRIAL 1**
Prof. Dr. Ángel Vian

La industria química y la química industrial. 2
El desarrollo de la industria química 2
La industria química española 4
La química industrial 5
Materias primas que utiliza la industria química 6
Materias primas no renovables 7
Materias primas renovables 12
La contaminación del medio 15
La producción en proceso cerrado. 17
La quimifobia 18
Apéndices 21
Bibliografía. 25

CAPÍTULO 2 **LA ENERGÍA EN LA INDUSTRIA QUÍMICA 27**
Prof. Dr. Pedro Luis

Introducción 28
Recursos energéticos terrestres 28
Producción y uso racional de la energía en la industria química 35
Energía y medio ambiente 40
Ejercicios 45
Bibliografía. 45

CAPÍTULO 3 **EL AIRE COMO MATERIA PRIMA Y CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA 47**
Prof. Dra. Elita Guardiola

Introducción 48
Posibilidades de aprovechamiento químico-industrial del aire 48
Separación física de los gases del aire 48
Separación de los gases del aire por vía química 69
Combinación química de los gases del aire 71
Contaminación atmosférica 74
Ejercicios 90
Bibliografía. 91

CAPÍTULO 4 **LA HIDROSFERA I: EL AGUA COMO MATERIA PRIMA 93**
Prof. Dr. Juan José Rodríquez Jiménez

Introducción 94
El agua natural 95

El agua como materia prima para la producción de hidrógeno 100
La posible economía del hidrógeno para el futuro 108
Ejercicios 112
Bibliografía 113

CAPÍTULO 5 **LA HIDROSFERA II: EL AGUA DE MAR, FUENTE DE MATERIAS PRIMAS 115**
Prof. Dr. Fernando Mirada

Introducción 116
Obtención de agua potable 117
Separación de las sales disueltas 127
Industria química derivada del cloruro sódico 128
Comparación de los distintos métodos de electrólisis 142
Aplicaciones del cloro 143
Obtención de cloro sin sosa 144
Cloro y ácido clorhídrico 145
Contaminación del agua de mar 147
Ejercicios 149
Bibliografía 150

CAPÍTULO 6 **LA LITOSFERA I: SÍLICE Y ARCILLA COMO MATERIAS PRIMAS 151**
Prof. Dr. Ángel Vian

Introducción 152
La sílice como materia prima 153
La arcilla como materia prima 169
Ejercicios 189
Bibliografía 190

CAPÍTULO 7 **LA LITOSFERA II: LA CALIZA COMO MATERIA PRIMA . . . 191**
Prof. Dr. Ángel Vian

Introducción 192
Obtención de cal química 192
La cal como conglomerante 194
Cemento portland 195
Otros tipos de cemento en relación con el portland 205
Cemento aluminoso (“fundido”, “eléctrico”, “negro”) 206
Otros datos sobre la industria del cemento 208
Ejercicios 210
Bibliografía 211

CAPÍTULO 8 **LA LITOSFERA III: EL YESO COMO MATERIA PRIMA. 213**
Prof. Dr. Ángel Vian

Introducción 214
Yeso para construcción 214
Industria del yeso. 216
Aprovechamiento del azufre contenido en el yeso. 217
Ejercicios 218
Bibliografía. 218

CAPÍTULO 9 **SULFUROS METÁLICOS. LA PIRITA COMO MATERIA PRIMA QUÍMICO-INDUSTRIAL 219**
Prof. Dr. Ángel Romero

Introducción 220
Sistemas de tratamiento 222
Tostación de pirita 222
Aprovechamiento de la caliza 228
Aprovechamiento de los gases de tostación 229
Oxidación del SO_2 gas a SO_3 (SO_4H_2) 233
Fabricación del ácido sulfúrico 233
Ejercicios 242
Bibliografía. 243

CAPÍTULO 10 **LA ROCA FOSFÁTICA COMO MATERIA PRIMA. 246**
Prof. Dr. Antonio Soler

Introducción 246
Aprovechamiento de la roca fosfórica 247
Fertilización y fertilizantes. 261
Ejercicios 274
Bibliografía. 275

CAPÍTULO 11 **LAS MENAS POTÁSICAS COMO MATERIA PRIMA. 277**
Prof. Dr. Jesús Guardiola

Introducción 278
Beneficio de las menas potásicas 279
Tratamiento de la silvinita 281
Efectos ambientales 284
Aplicaciones del cloruro potásico 284
Ejercicios 291
Bibliografía. 291

CAPÍTULO 12 **EL PETRÓLEO Y EL GAS NATURAL, MATERIAS PRIMAS PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA 293**
Profs. Drs. Magdalena Gálvez y Baldomero López Pérez

Introducción 294
Evolución del consumo y reservas petrolíferas. 294
Origen del petróleo 296
Constitución y caracterización del aceite petrolífero. 296
Explotación del petróleo 299
Los productos de la refinería 316
Esquema general del trabajo en las refinerías. 334
El gas natural, introducción y transporte 334
Ventajas de la utilización del gas natural sobre el gas ciudad 336
El gas natural en España 336
Ejercicios 338
Bibliografía. 339

CAPÍTULO 13 **PETROLEOQUÍMICA. 341**
Prof. Dr. Julio Tijero

Importancia de esta nueva rama químico-industrial 342
Las materias de partida 344
Técnicas petrolquímicas de base 344
Aprovechamiento de los productos intermedios petrolquímicos 360
Ejercicios 376
Bibliografía. 379

CAPÍTULO 14 **EL CARBÓN, MATERIA PRIMA QUÍMICO INDUSTRIAL . . 381**
Prof. Dr. Federico López Mateos

Introducción 382
Origen, constitución, identificación y clasificación del carbón. 385
Aprovechamiento tecnológico del carbón 392
Pirogenación del carbón 394
Hidrogenación de la materia carbonosa 400
Gasificación 402
Combustión del carbón y medio ambiente. 432
Porvenir del aprovechamiento del carbón 437
Ejercicios 438
Bibliografía. 439

CAPÍTULO 15 **LA BIOSFERA I: EL ANIMAL COMO FUENTE DE MATERIAS PRIMAS 441**
Prof. Dr. José María Brusi

Introducción al tema 442
La leche 442

La lana **448**
Los huesos **450**
La sangre **451**
La piel. Curtidos **451**
Ejercicios **460**
Bibliografía **461**

CAPÍTULO 16 **LA BIOSFERA II: MATERIAS EXTRACTIVAS VEGETALES** . . . **463**
Prof. Dr. Segundo Jiménez Gómez

La biomasa vegetal **464**
Almidones y sus materias primas **464**
Azúcar: sacarosa **474**
Las pectinas **486**
Ejercicios **488**
Bibliografía **489**

CAPÍTULO 17 **LA BIOSFERA III: EL ÁRBOL VIVO COMO FUENTE DE MATERIAS PRIMAS** **491**
Prof. Dr. Ángel Vian

Introducción al tema **492**
Aprovechamiento del pino **492**
Industria del caucho **495**
Cauchos de síntesis **504**
Barnices y pinturas **515**
Ejercicios **526**
Bibliografía **526**

CAPÍTULO 18 **LA BIOSFERA IV: EL ÁRBOL MUERTO COMO FUENTE DE MATERIAS PRIMAS** **527**
Prof. Dra. María del Carmen Cartagena

Introducción **528**
Constitución de la madera **528**
Aprovechamiento industrial de la madera. Generalidades **532**
La madera como fuente de celulosa **533**
Aprovechamiento de la celulosa por vía química **545**
Hidrólisis de la madera **552**
Destilación seca de la madera y otros residuos celulósicos **555**
Otros aspectos químico-industriales de la madera **555**
Ejercicios **556**
Bibliografía **556**

CAPÍTULO 19 **LA BIOSFERA V: LAS GRASAS COMO MATERIA PRIMA . . 557**
Prof. Dr. Francisco Rodríguez Somolinos

Introducción 558
Constitución de las grasas 558
Extracción de las grasas 560
Refino de las grasas 561
Identificación de las materias grasas 564
Beneficio químico-industrial de las materias grasas 565
Ejercicios 589
Bibliografía. 590

CAPÍTULO 20 **LA BIOSFERA V: RESIDUOS DE ORIGEN VITAL. RESIDUOS URBANOS 591**
Prof. Dr. Segundo Jiménez Gómez

Los residuos y su origen 592
Residuos de origen vital 593
Residuos sólidos urbanos 601
Conceptos generales sobre la gestión de residuos sólidos. 606
Ejercicios 608
Bibliografía. 609

CAPÍTULO 21 **LA BIOSFERA VI: LA FLORA MARINA COMO FUENTE DE MATERIAS PRIMAS QUÍMICO-INDUSTRIALES 611**
Prof. Dr. Ángel Vian

Clasificación de las algas 612
Composición de las algas y aprovechamiento general 612
Las algas rojas (rodofíceas). 615
Las algas pardas (feofíceas) 617
Aplicaciones generales de los ficocoloides. 619
Las algas microscópicas (fitoplancton) 620
Otros datos sobre la industria de las algas 621
Ejercicios 622
Bibliografía. 622

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

1

ASPECTOS GENERALES DE LA QUÍMICA INDUSTRIAL

Prof. Dr. A. VIAN

1.1 La industria química y la química industrial
1.2 El desarrollo de la industria química
1.3 La industria química española
1.4 La química industrial
1.5 Materias primas que utiliza la industria química
1.6 Materias primas no renovables
1.7 Materias primas renovables
1.8 La contaminación del medio
1.9 La producción en proceso cerrado
1.10 La quimifobia
Apéndices
Bibliografía

1.1 LA INDUSTRIA QUÍMICA Y LA QUÍMICA INDUSTRIAL

El campo de la Química Industrial es intelectualmente más extenso que el de la Industria Química, no obstante ser éste su objetivo de mayor significación.

Las actividades humanas de carácter económico se agrupan en tres grandes sectores: el *primario* lo forman las dedicadas a la puesta en valor de uso de los llamados *bienes primarios,* como son los productos de la pesca, la agricultura, la ganadería y la minería. El sector *secundario* engloba la actividad industrial —mecánica, química, eléctrica, textil, papelera, petrolera, etc.—. El *terciario* se refiere a los *servicios* que se prestan a la actividad general, como son la enseñanza, la banca, el transporte, las comunicaciones, la información, etc.

> La importancia relativa de estos sectores evoluciona con el tiempo. A principios de siglo, el sector servicios tenía muy poca significación relativa, pero a medida que la civilización se ha ido haciendo más técnica este sector ha avanzado más que los otros y hoy se considera que un país llega a la madurez del desarrollo cuando sus servicios suponen la ocupación laboral de más del 50% de su población activa. Esta consideración está avalada por el hecho de que el valor añadido —diferencia entre el valor de lo producido y la suma de los valores de los recursos consumidos para ello, excluidos salarios, intereses y beneficios— es mayor en el sector terciario que en ningún otro.

Las materias que los sectores productivos aportan a la economía general requieren transformaciones que pueden ser :

- *Cambios de lugar:* Industria del transporte y de la comunicación
- *Cambios de forma o disposición:* Industrias mecánicas, electrónica, etc.
- *Cambios de la propia sustancia (entidad) de la materia:* Industria química.

Cabe, pues, entender por industria química aquella que obtiene productos de naturaleza distinta a los de partida. Esta definición es válida en líneas generales, aunque es de advertir que las clasificaciones administrativas van por otro camino, por razones varias, incluso históricas; así, la industria del cemento no se suele incluir entre las químicas aunque el producto tenga poco que ver con las materias primas empleadas. Otras veces, como ocurre con las industrias de la celulosa o el azúcar, los productos no se producen en las fábricas que tratan las materias primas correspondientes —madera o remolacha— sino que el fabricante se limita a aislar esos productos; aún así, las técnicas y conocimientos que han de utilizarse para ello caen tan de lleno en el ámbito cultural de la Química que, como en el caso del cemento, del petróleo y tantos otros productos, estas industrias no pueden dejar de ocupar lugar propio en el campo químico-industrial.

1.2 EL DESARROLLO DE LA INDUSTRIA QUÍMICA

La industria química es una de las que se han desarrollado con mayor rapidez, tanto en extensión como en intensidad. Este doble y rápido desarrollo tiene relación con el hecho de que cada vez que la investigación química aporta una sustancia nueva —y el número de moléculas nuevas ha aumentado en millones en los últimos 100 años—

siempre es posible ensayar su aplicación en cientos de maneras y para fines distintos, y raro será que entre tantas posibilidades no haya siquiera *una* que no resulte revolucionaria: textiles, plaguicidas, fertilizantes, desfoliantes, medicamentos, detergentes, refractarios, semiconductores, vidrios especiales, plásticos, cauchos, etc. La mayor parte de los productos de éstas y otras especialidades que hoy son del dominio común no se conocían al comenzar la Segunda Guerra Mundial, hace unos 50 años.

El descubrimiento de las siliconas en U.S.A., se cita como caso de gran repercusión. Entre la variedad de productos de esa naturaleza se encuentran los polímeros líquidos, que aplicados a la lubrificación resultan superiores a los aceites del petróleo porque resisten mejor las altas temperaturas, no varían apenas su viscosidad con la temperatura y no se congelan en ambientes fríos. Se cuenta que en el invierno de 1942, cuando las victoriosas tropas alemanas estaban refugiadas en sus cuarteles de invierno sin tomar mayores precauciones, porque la temperatura reinante hacía imprevisibles ataques de alguna intensidad, las fuerzas soviéticas emprendieron una ofensiva con miles de carros de combate lubrificados con siliconas facilitadas por los norteamericanos, por aquel entonces sus aliados.

Se sabe que civilizaciones remotas utilizaron vidrios, cerámica, sosa, jabones, cueros y otros productos que no da espontáneamente la naturaleza. Sin embargo, la industria química como tal es consecuencia de los saberes científicos químicos y se asegura que fue la química la primera industria debida a la ciencia, de ahí su rápido y extenso desarrollo desde el siglo XVIII, siempre dos pasos detrás de la investigación científica que ha sido y es su *alma mater*, su madre nutricia.

La ciencia química nació con Boyle (1627-1691) quien separó el conocimiento químico de la Alquimia y dio a la Química función propia e independiente de la Medicina. Boyle propuso el método experimental como medio de adquirir nuevos conocimientos, siguiendo las ideas expuestas en el siglo XIII por R. Bacon, el "doctor mirabilis". Boyle acertó a definir los elementos químicos como los componentes simples de la materia y practicó la inducción mental para la interpretación de la realidad observada, posición contraria a la que hacía 2000 años estableciera Aristóteles como vía deductiva para la obtención de saberes. Aristóteles operaba con los "cuatro elementos" — tierra, agua, aire y fuego — a los que agregó un quinto, "la quintaesencia", el éter, del que estarían hechos los cuerpos celestes.

El conocimiento de la naturaleza comenzó a progresar aceleradamente cuando su estudio se centró en la experimentación asociada a la interpretación matemática de los resultados aplicando los métodos deductivos también, pero a partir de unos principios generales inducidos de la experimentación previa; y no buscando el *porqué* de las cosas, sino el *cómo*, que es el sentido de la ciencia positiva.

El enorme acervo de conocimientos químicos acopiado por la Humanidad desde entonces, y en particular durante los dos últimos siglos, encauzados además por los raíles de la Economía, ha permitido llegar a la poderosa industria química del presente, con capacidad para llevar al mercado cientos de miles de productos y a unos precios comparativamente bajos. Las dos guerras mundiales, de 1914 y 1939, y la rivalidad americano-soviética mantenida hasta fechas recientes han sido un gran estímulo para su desarrollo.

El atractivo social de la industria química se explica por la alta utilidad que añade a las materias que transforma. Según datos de Heaton, si el valor del petróleo es 1, los combustibles obtenidos de él, por destilación, se pueden valorar en 2; los productos químicos inmediatos en 10 y los derivados de éstos, de "consumo final", en 50.

Se considera que el primer procedimiento químico-fabril fue el ideado por Roebruck en 1746, quien acertó a prescindir del vidrio para fabricar ácido sulfúrico, sus-

tituyendo aquel material, frágil e inadecuado para construir estructuras de gran tamaño, por las "cámaras de plomo". Obtenido el ácido en escala importante, Leblanc lo aplicó para *movilizar el sodio* del cloruro de sodio: el cloruro se transformaba en sulfato, éste se reducía con carbón y carbonato cálcico, a alta temperatura, y de las escorias se lixiviaba el carbonato de sodio pretendido. El sulfuro de calcio formado al mismo tiempo se recirculaba para recuperar el azufre como ácido sulfúrico. Fue éste el primer procedimiento en el que se utilizó la recirculación, y también el primero en poner de manifiesto el peligro de la contaminación química, por lo que dio lugar a la también primera ley anticontaminación dictada en el mundo: la *Alcali Act*, aparecida en Inglaterra en 1863.

El interés por el carbonato sódico —y el hidróxido, al que se llegaba fácilmente por "caustificación" de las lejías de carbonato con hidróxido de calcio— era consecuencia de la necesidad de obtener jabones (sales sódicas de los ácidos grasos) en cuya producción tenían los españoles de entonces el privilegio de disponer en las costas del SO de la Península de abundantes plantas barrilleras, la lixiviación de cuyas cenizas facilitaba disoluciones de carbonatos alcalinos.

1.3 LA INDUSTRIA QUÍMICA ESPAÑOLA

A continuación se dan unos primeros datos de interés (en billones de pesetas) sobre la I.Q. española (1989)[1]:

- Valor de la producción...3,75 (7,2% del PIB)
- Su valor añadido...1,28
- Valor de la exportación...0,63 (12% de la total)
- Valor de la importación...1,05
- Inversión (1990)...0,106
- Empleo... 240 000 personas, excluidos pasta y papel.

Los problemas más acuciantes actuales son:

- La adaptación a las "directivas" de la CE, especialmente en materia de *contaminación*, con un desembolso supuesto de unos 240 000 millones de pesetas en 5 años consecutivos (el que necesitará toda la actividad española será 4 veces mayor).
- Sus costes de capital son muy desfavorables; los préstamos para investigación innovadora, nuevos equipos, contaminación, etc. pagan intereses mucho más altos que los europeos.
- El tamaño medio de las empresas y fábricas es pequeño. Falta de economía de escala; resulta excesiva la mano de obra y muy baja la productividad.
- La energía consumida —un 10% de sus costes— es demasiado cara: 200% más cara que la francesa, 133% que la alemana y 150% que la italiana.

La competición en el Mercado Común, en 1995 fue así dificilísima.

[1] NAVA, J. J., presidente de la Federación Empresarial de la Industria Química (FEIQUE). *Quím. e Ind.*, 37, 742 (1991). Véanse también los apéndices A.1 (pág. 21) de este capítulo.

En el apéndice 1, al final del libro, se recogen otros datos de interés sobre la I.Q. española comparada.

1.4 LA QUÍMICA INDUSTRIAL

Todo *procedimiento* químico supone la transformación de una o varias materias *primas* en *uno o varios productos*. A veces, junto a éstos, aparecen otros no deseados e inevitables que pueden tener valor para otros fines; se les llama *subproductos*.

Dada la imposibilidad práctica de llevar a cabo las transformaciones en su totalidad, la parte de materia no transformada y las intermedias que no es posible recoger constituyen un conjunto de *residuos* que si escapan al ambiente son causa de *contaminación*. La importancia de este fenómeno ha ido en aumento al crecer la población humana y su índice de consumo; el consiguiente aumento de producción ha acabado por hacer imprescindibles instalaciones complementarias que eviten o atenúen la *contaminación* interior y exterior. En la figura 1.1 se clasifican los conceptos que se acaban de esbozar.

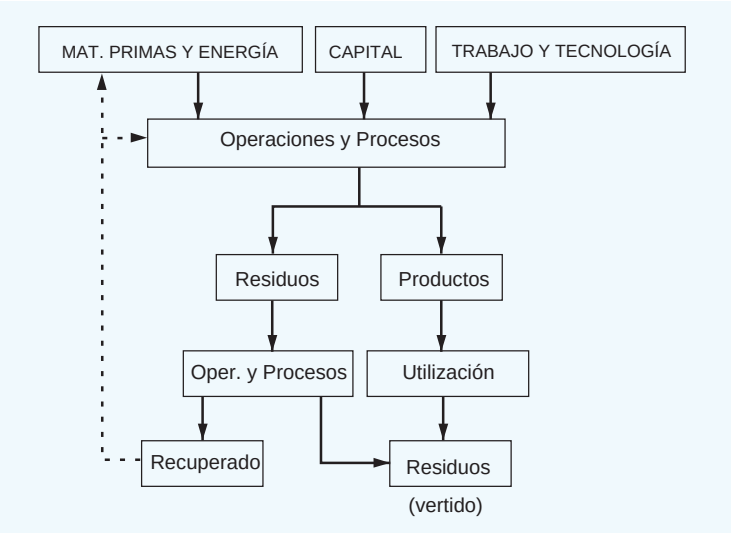


Figura 1.1 Esquema general de la producción química.

Dentro del quehacer químico-industrial, en la identificación y determinación de otros datos prácticos de las materias primas, de las intermedias y de los productos, intervienen conceptos de varias ramas de la Química, como la *analítica*, la *inorgánica*, la *orgánica* y la *quimicofísica*. Las "operaciones" y "procesos" implicados constituyen un importante conjunto de conocimientos de *física* y *fisicoquímica aplicadas* al que impropiamente se suele llamar "ingeniería química", identificando la parte con el todo. La disposición del equipo, la determinación de la cantidad y calidad del producto final, la selección del procedimiento a seguir entre varios concurrentes y la elección del sitio donde cabe erigir la instalación

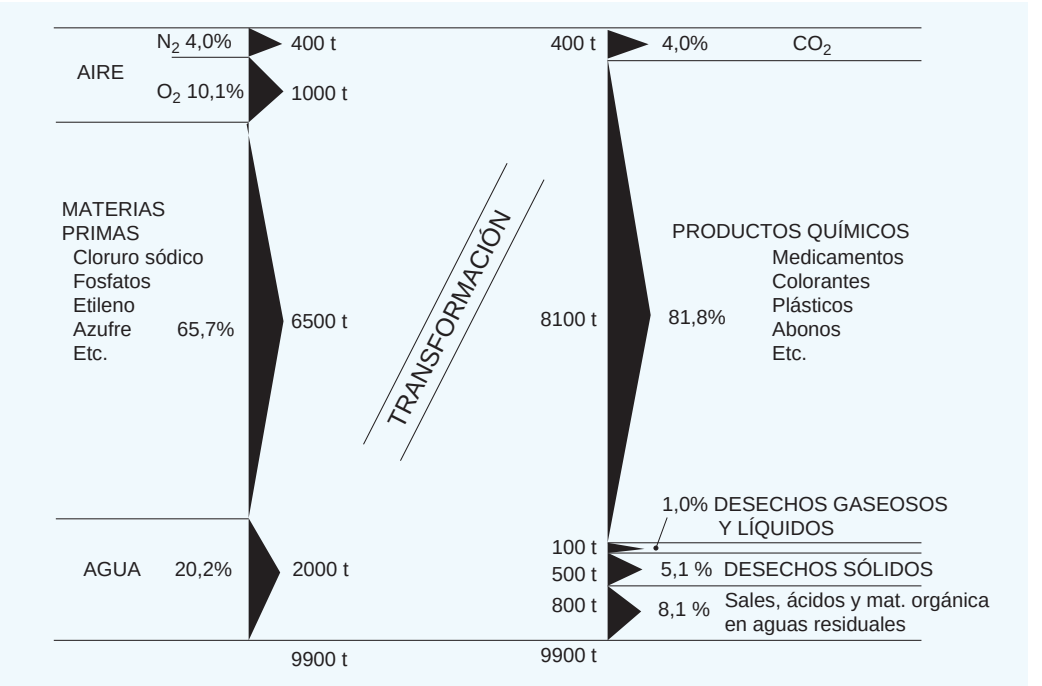


Figura 1.2 Flujo de materias (en t/d y %) en la fábrica central de Hoechst (R.F.A.) (1984).

impone, al que proyecta o fabrica, un mínimo de rentabilidad que permita la subsistencia de la empresa sin necesidad de ayudas singulares. Aun cuando no fuera la rentabilidad la razón de la producción —porque los fines fueran sociales o militares— la *deseconomía* resultante debe ser mínima, que es otro modo de hacer economía. A este conjunto de saberes responde la Química Industrial.

1.5 MATERIAS PRIMAS QUE UTILIZA LA INDUSTRIA QUÍMICA

A pesar de la enorme variedad de productos que pone en el mercado la industria química, sus materias primas son relativamente muy pocas. Cada capítulo de este libro se ocupa de una de ellas. Lógicamente, todas proceden del medio natural al alcance: el aire, el agua, algunos minerales o rocas, y otras proceden de los reinos vegetal o animal.

La primera condición de toda materia prima es *que sea accesible*, de ahí que toda la empleada se halle en la superficie de la Tierra o a menos de 2000 m de profundidad. En la estimación que una materia prima pueda merecer interviene también su distribución en el espacio —*dispersión*— y su concentración local —*ley o riqueza*—.

En la figura 1.2 se muestra el flujo de materias en un importante centro químico-industrial alemán.

Pocas materias primas se presentan en estado de utilidad inmediata, por lo que su aprovechamiento comienza con la adecuada preparación para enriquecerlas, separándolas de componentes no deseados o, en el caso de sólidos, reduciendo su tamaño de grano por molturación, o, por el contrario, aumentándolo por sinterización o pelletización.

Otra condición importante es la *durabilidad* de la fuente de materia prima. A tal efecto, estas fuentes se pueden dividir en tres grupos (ver apéndice A.2) :

A) Las que por la enorme cuantía de sus existencias —aire, agua, sales marinas, etc.— se pueden considerar como prácticamente inagotables. Considérese que la cantidad de aire atmosférico en los 10 km de espesor hasta la capa estratosférica es de unas $5 \cdot 10^{15}$ toneladas (5000 billones de toneladas). Los recursos hídricos mundiales son del orden de $1{,}4 \cdot 10^{18}$ t (ver pág. 94).
B) Las agotables, perecibles y *no renovables*, como los combustibles fósiles, los yacimientos de fosfatos, etc., que disminuirán hasta desaparecer algún día.
C) Las *renovables*, como son las obtenidas de la pesca, la ganadería, la agricultura y los cultivos microbianos, que tras la "cosecha" se pueden volver a cultivar y recoger sucesivamente.

Poco hay que añadir aquí sobre las materias del grupo A, que se tratan en los capítulos correspondientes. De las B y C cabe anticipar ahora algunos conceptos que son de aplicación general.

1.6 MATERIAS PRIMAS NO RENOVABLES

Su disponibilidad irá decreciendo con el tiempo, y si no llegaran a desaparecer es porque cuando sean escasas su precio se elevará y entonces quizá puedan ser sustituidas por otras que hasta entonces no han podido competir por razón de precio.

En términos generales, se suele llamar *recursos* a las existencias de un bien explotable, tanto las de disponibilidad inmediata como aquellas de las que sólo se poseen conjeturas en cuanto a su existencia y calidad. La parte de los recursos que se considera explotable inmediatamente, aunque no todas sus existencias se conozcan con igual seguridad, se llama *reservas.* La figura 1.3 da idea de esta distinción. La situación más favorable para un bien explotable se encuentra en la parte derecha y más alta del esquema.

Los geólogos petroleros distinguen en un mismo yacimiento tres clases de reservas que se corresponden con los tres grupos de la figura:

1. *Probadas*: Conocidas y beneficiables en las condiciones de precios y costes vigentes.
2. *Probables*: Las que se podrán aprovechar al aumentar la carestía.
3. *Posibles*: Como las anteriores, pero de menor probabilidad.

La técnica se esfuerza en buscar soluciones para el agotamiento de los recursos: Sustituyendo los escasos por otros; elevando los rendimientos de su aprovechamiento y en el uso de sus productos; recuperando los residuos resultantes de su utilización; buscando nuevos depósitos o filones de los mismos; inventando cómo be-

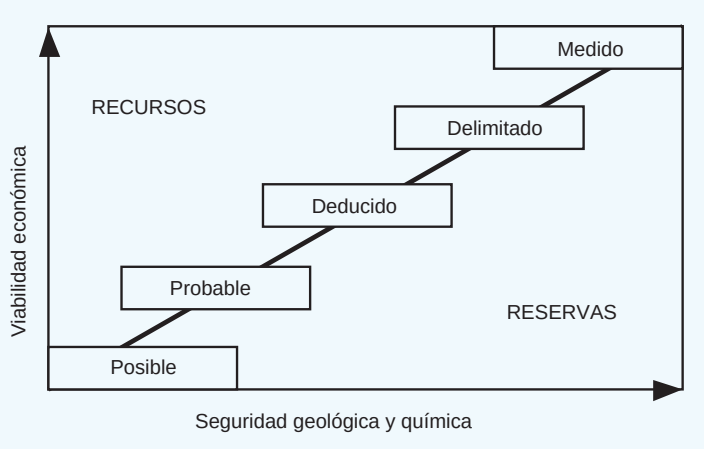


Figura 1.3 Reservas y recursos. En abscisas la seguridad geológica y química, que implica conocimiento de la composición , extensión, textura, orientación, etc.

neficiar aquellos *recursos* de igual naturaleza que hasta ahora no se han podido considerar como *reservas.*

1.6.1 Tiempo de duración de las reservas

Lo normal es que la demanda de bienes crezca a lo largo del tiempo. Para calcular el tiempo que durará un yacimiento o filón es preciso conocer el índice de crecimiento unitario de la demanda (r) y la demanda actual, naturalmente. La conocida fórmula del interés compuesto sirve para el cálculo :

$$Q = Q_0 e^{rt}$$

siendo Q_0 la demanda actual. De modo que un depósito de 1 millón de toneladas, por ejemplo, del que se extraen actualmente 20 000 toneladas/año y cuya demanda se supone que crecerá anualmente a razón de un 10% ($r = 0{,}1$) tardará en agotarse

$$10^6 = 2 \cdot 10^4 e^{0{,}1t}$$

De donde se obtiene que $t = 39$ años.

Análoga expresión matemática se puede utilizar, según las investigaciones de Hoteling[1] para valorar económicamente los depósitos de materias no renovables, *aun cuando no se exploten*. El precio unitario, p, en cada momento debe deducirse de la ecuación :

$$p = p_0 e^{it}$$

[1] HOTELING, H. The Economics of Exhaustible Resources. *Journ. Political Econ.* **12**, 63 (1931); DEVARAJAN, S., FISHER, A. Hoteling Economics of Exhaustible Resourses, 50 years after. *Journ. Econ. Literature,* XIX.

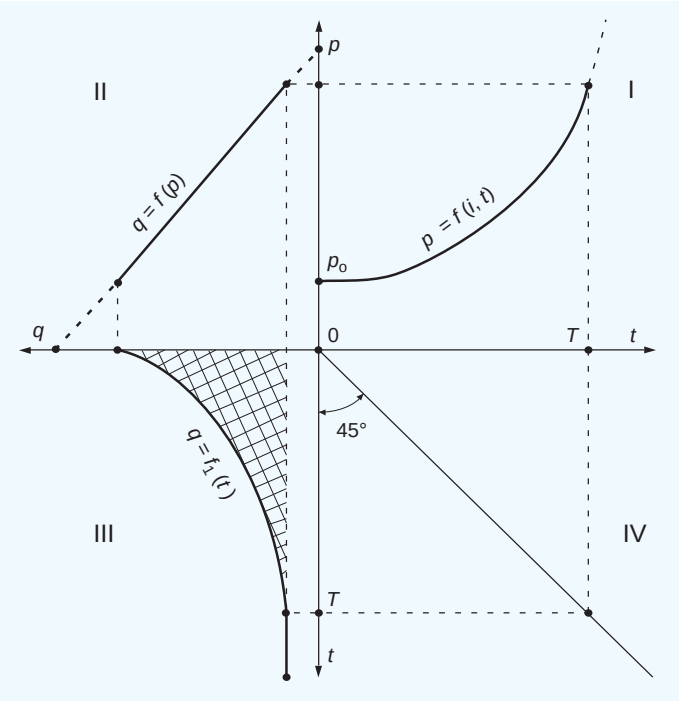


Figura 1.4 Estrategia de los precios y beneficio de las materias primas no renovables, según las reglas de Hoteling.

en la que p_o es el precio al comenzar el período de referencia, t es el tiempo transcurrido e i el interés del capital. Según esta regla, al propietario del recurso por beneficiar le es indiferente extraer y vender ahora a p_o ptas/tonelada que extraer y vender dentro de t años al precio p dado por la fórmula anterior. Esto significa que a los recursos no renovables se les considera bienes económicamente *activos*, aunque no se exploten de momento, pues están generando una expectativa de renta que podrá cobrarse cuando más convenga en el futuro. Esto tiene riesgo, ciertamente, pero eso es lo que justifica la renta. El riesgo principal es que los avances técnicos y la posibilidad de sustitución, a causa de un mayor precio, transforme aquella riqueza, no aprovechada a tiempo, en un bien obsoleto.

En la figura 1.4 se expone una interpretación gráfica basada en las ideas de Hoteling para el mejor beneficio de los recursos no renovables. En ella se ha trazado la función $p = f(i,t)$, en el cuadrante I, teniendo en cuenta los precios posibles, que se obtienen de la función de demanda representada en el cuadrante II[1]. Las cantidades vendidas en cada momento, q, así registradas, se pasan al cuadrante III, en el que aparecen en función del tiempo (representado en el eje vertical inferior). Esos tiempos se llevan a la abscisa del cuadrante I (a través de la bisectriz trazada en el cuadrante IV) y así verificar el cierre del ciclo en T, que es el tiempo óptimo en agotar el filón. La cantidad de producto extraído se puede medir por el área rayada en el cuadrante III, o sea, por la integral de la función $p = f_1(t)$.

[1] En ella, las cantidades compradas iguales a las vendidas, q, aumentan al disminuir los precios, p, y viceversa (ley de la oferta y la demanda en los mercados libres). Obsérvese que esta función, $q = f_1(t)$, es base para el trazado completo de la figura 1.4.

En resumen, cabe decir que la conducta mejor para el propietario es extraer el recurso de tal modo que el precio real al que se venda en cada momento se mueva igual que el interés vigente en el mercado de capitales. Dicho de otro modo: Si se representan por B los beneficios, deben variar de tal modo que $dB/dt = iB$. Nótese también que se ha supuesto que los costes de extracción son despreciables frente al volumen de los ingresos. Valga la simplificación para evitar complicaciones que no están al alcance de este libro.

1.6.2 Modos de paliar el agotamiento de las materias

Una práctica es el *reciclado*; esto es, después de su uso, cuando éste no es destructivo ni dispersivo, la materia se *recicla*.

Otra posibilidad es la *sustitución*; la propia materia o sus productos se sustituyen por otros. Es este uno de los fines importantes de la investigación aplicada.

1.6.2.1 El reciclado

Nunca se puede llegar a la recuperación total de los productos pues, por el uso, parte de materia "desaparece" parcialmente por dispersión en el medio. Y como, además, se va deteriorando, al final toda ella será residuo inaprovechable, cuando no pérdida definitiva. El reciclado, por tanto, es sólo un alargamiento temporal de la vida del producto en cuestión.

Si la fracción recuperable de cierto material (caucho, por ejemplo) es α, y en un principio hay una tonelada de dicho material, tras su uso quedarán α toneladas para el reciclado. Tras una segunda utilización quedarán α^2 toneladas para el reciclado; y así sucesivamente. Los términos de esta serie serán cada vez más pequeños. En total, lo recuperado se expresa por $R = 1/(1 - \alpha)$, de modo que si $\alpha = 0{,}6$, $R = 0{,}25$.

Además, el producto recuperado baja mucho de calidad de un ciclo a otro —especialmente los polímeros, como el caucho y los plásticos— lo que introduce un factor más de degeneración del proceso recuperativo, que matemáticamente se refleja en una disminución de α.

La fracción de materia recuperada —reciclada— respecto a la total existente en el mercado se puede calcular fácilmente. Sean:

q_o, la demanda de producto al inicio del ciclo,
v los años de vida en uso del producto,
r el ritmo de crecimiento de la demanda del producto durante el ciclo, en tanto por uno,
α la fracción reciclable,
R la cantidad de producto reciclado que está en servicio,
t el tiempo, en años.

Pasados t años, la cantidad de producto —mixto— en uso será :

$$q_t = q_o e^{rt}$$

pero

$$R = \alpha q_{t-v} = \alpha q_o e^{r(t-v)}$$

y el nivel de participación de producto viejo —reciclado— en el total en uso, pasado el tiempo t, vendrá dado por

$$\beta = \frac{R}{q_t} = \alpha e^{-rv}$$

Es decir que, cuanto mayores sean la vida del producto y el ritmo de crecimiento de la demanda (mayor el desarrollo económico) menos significado *relativo* tiene la práctica de la recirculación para la conservación de las materias primas. En todo caso, si lo recuperado, como es corriente —cauchos, plásticos, celulosa— se degrada y no reemplaza a la materia original al 100%, habría que introducir en la fórmula anterior un coeficiente de detrimento de calidad, junto a α.

1.6.2.2 La sustitución

La sustitución de una materia por otra para un mismo fin acaba siendo siempre un problema económico al intervenir decisivamente los precios.

Si se trata de sustituir x por y, la equivalencia se obtiene cuando las cantidades, q, y los precios, p, cumplen que

$$q_y \cdot p_y = q_x \cdot p_x$$

y si la sustitución es 1:1 en cantidad, la equivalencia impone que $p_y = p_x$.

Cuando la sustitución no es ponderal, sino que obedece a propiedades intensivas, como el color (por ej., en el caso de una mezcla de pigmentos), el problema cambia ligeramente y hay que recurrir al concepto de isocuanticidad, que no se tratará aquí[1].

1.6.3 Las materias no renovables, como recurso

En la tabla A.2 del Apéndice se recogen las existencias de varios bienes y su duración. Nótese que son datos de hace 24 años. Hoy las cosas son algo distintas, pero no demasiado, porque si bien la demanda es ahora casi cuatro veces mayor, también ha crecido el ritmo de recirculación de materias, hecho que no pudieron tener en cuenta los autores de la tabla.

A la vista de estos datos, el problema parece acentuarse —y no es poca la gravedad— en los *combustibles fósiles*, el *manganeso* y los *fosfatos*. En otros capítulos de este libro se tratará el caso de los combustibles. El problema del manganeso parece orientarse hacia su sustitución en las aleaciones. El del fósforo es el más importante; importa descubrir nuevos yacimientos de fosfatos, pues la recuperación de este producto se presenta enormemente difícil dado el uso dispersivo que de él se hace para detergentes o fertilizantes: Se diluye en las aguas o en los suelos, se incorpora a las plantas y, siguiendo la cadena trófica, pasa a los vegetales, a los animales y al hombre, o se dispersa en el medio.

Hay autores que ven en la creación tecnológica posibilidades para escapar al agobio de la escasez de materias no renovables. En un cubo de granito de 3 m de lado —unas 100 toneladas— se dan estos elementos :

8 toneladas de aluminio	80 kg de cobre
5 toneladas de hierro	18 kg de níquel
0,5 toneladas de manganeso	14 kg de vanadio
	45 kg de wolframio
	9 kg de estaño

y cantidades de uranio y de torio equivalentes a la energía de 50 toneladas de carbón. Hoy es imposible extraer esos bienes a precios razonables pero, a medida que vaya aumentan-

[1] VIAN, A. El pronóstico Económico en Química Industrial. 4ª ed. EUDEMA, Madrid, 1991.

do la escasez y mejorando los conocimientos científicos, puede que la Humanidad viva en el futuro de lo que en nuestros tiempos es aún una quimera.

Otra posibilidad de nuevas fuentes de materias primas parece centrarse hoy en los océanos. No en balde el gobierno de USA declaró en 1983 su soberanía sobre un suelo oceánico inmediato de magnitud casi igual a la superficie de ese país. Investigaciones submarinas recientes indican que los fondos submarinos son muy activos. En la "cordillera atlántica" —larga cadena de montañas sumergidas que discurre de Norte a Sur en ese océano— existen gigantescas chimeneas que expulsan agua marina caliente a unos 340 °C, sin que haya ebullición por las altas presiones del ámbito. Esas chimeneas se han formado al enfriarse los fluidos minerales expulsados por los volcanes marinos, fluidos que son el resultado del ataque del magma interno por las aguas que se filtran y alcanzan el subsuelo magmático en cantidades enormes: se ha calculado globalmente un volumen de agua filtrada igual al de todos los océanos ($1{,}32 \cdot 10^9$ km^3) cada 8 millones de años, lo que significa que un 70% del calor fluyente del interior del Planeta se pierde por esta vía.

Así se explica que en algunas zonas de la citada cordillera se hayan encontrado concentraciones de oro incluso mayores que las de los yacimientos auríferos en explotación terrestre. Además, en esas condiciones térmicas se han identificado insospechadas criaturas cuyas enzimas termoestables pueden abrir nuevos cauces a la Biotecnología, como es la degradación de residuos tóxicos (J. A. Baross).

Las tablas **A.3** y **A.4** dan idea de las producciones española y mundial de algunos bienes no renovables.

1.7 MATERIAS PRIMAS RENOVABLES

Ya se ha dicho que son producto de los reinos vegetal o animal: bosques, cosechas agrícolas, ganadería, pesca. Se pueden generar por sí mismas, si las condiciones naturales son adecuadas. Como su desarrollo "sostenido" supone un equilibrio con el medio, la biomasa desarrollada tiene dos límites de presencia, uno superior y otro inferior. La figura 1.5 representa una curva típica de crecimiento —curva logística— a la que se ajustan los procesos de este tipo[1]. En ella se han marcado los límites y_0 (inferior) e y_S (superior). En un banco de peces, por ejemplo, si la captura deja menos individuos de los que corresponde a y_0, la especie no logra subsistir y perece al poco.

El crecimiento pasa por cuatro fases: La fase I es la de aclimatación o inducción; la fase II se llama "log", dado su carácter exponencial hasta alcanzar el punto "crítico" —*a* en la figura— en que la velocidad de crecimiento deja de ser progresiva para pasar a degresiva; este decrecimiento a partir de la inflexión conduce a un valor asin-tótico, de crecimiento cero, porque la aparición de nuevos individuos —o de mayor masa individual— se compensa con las defunciones o pérdidas habidas por causas varias. La curva de trazo continuo representa el aumento sucesivo de la cantidad generada; al multiplicar esas cantidades por el precio del producto se obtienen los ingresos brutos posibles en cada posición (para los distintos grados o intensidades de explotación). Por su parte, la curva de trazos representa los costes implícitos para cada posición. Estos costes se hacen pronto progresivos, por lo que la diferencia entre ingresos y costes (diferencia de las ordenadas de ambas curvas) presenta un óptimo (máximo) de beneficios. Esa diferencia máxima aparece cuando ambas curvas tienen igual pendiente ($B_{\text{máx}}$ en la figura 1.5).

[1] Otros modelos matemáticos pueden verse en: CUSHING, D. H. Biología Marina y Pesquerías. Edic. Acribia. Zaragoza, 1978.

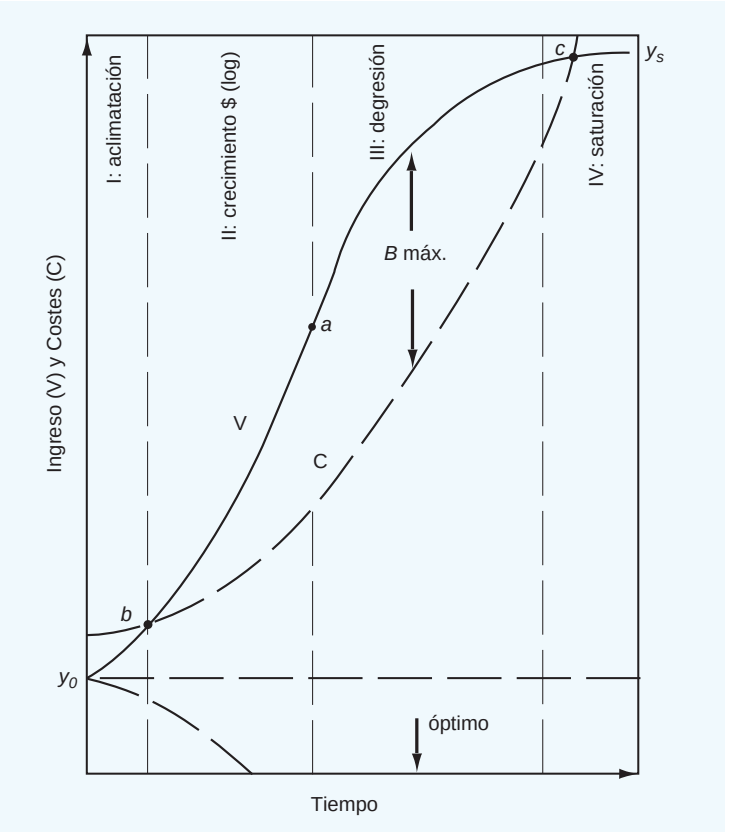


Figura 1.5 Explotación de la cosecha de materias primas renovables, al óptimo económico, (*B* máx.).

Una especie animal cuyos límites y_0 e y_S son de una elasticidad al parecer infinita es la humana. Su creciente desarrollo cerebral le ha conferido la singular facultad que es la inteligencia; con ella se ha impuesto a las condiciones limitantes del *hábitat* mediante creaciones como son la ciencia y la capacidad para reorganizar la conducta social, cuanto sea necesario, en favor de la persistencia de la especie y de la longevidad de los individuos. La figura 1.6 representa las acciones mutuas que determinan las situaciones de equilibrio entre los cuatro elementos básicos del sistema *ecoantropológico*: la rotura constante de este equilibrio sería el motor del progreso.

> Las reacciones del sistema son, p. ej.: En un momento de equilibrio se produce en el vértice T un cambio —como puede ser la invención de la agricultura, o el abonado intensivo de las tierras de cultivo o los antibióticos— cuyo resultado acaba siendo el aumento del nivel de población (P); ese incremento de población reclama más elementos del medio ambiente (A), y para evitar el desgaste de éste —esquilmación— y el consiguiente desequilibrio del sistema, ha de modificarse la organización de la sociedad (S) mediante leyes adecuadas, p. ej.; al mismo tiempo, el conocimiento técnico (T) se verá impelido a idear métodos para ajustar la disponibilidad de A, haciendo que sean mayores los rendimientos y/o evitando la agresión al bienestar que producirá la mayor acumulación de residuos[1].

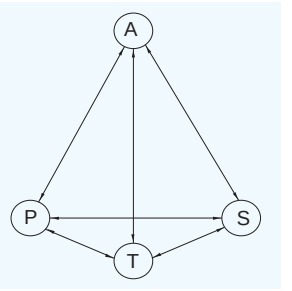


Figura 1.6 Tetraedro ecoantropológico. A = medio ambiente, P = población, T = conocimiento (tecnología), S = organización social.

1.7.1 La explotación de los recursos renovables

La razón de las transformaciones que hayan de sufrir los bienes renovables para darles utilidad es tarea de la Tecnología y será tratada en este libro en varios de sus capítulos. La cantidad disponible de ellas está gobernada por las leyes generales de la Economía, a las que se hace a continuación un breve comentario.

La teoría económica de la producción permite fijar el momento en que un bien en crecimiento debe ser extraído para obtener la máxima ventaja económica. Para ello se puede tomar como base el gráfico del crecimiento (Fig. 1.5). Al multiplicar la cantidad cosechada por su precio de venta, la curva de crecimiento pasa a ser una función de ingresos (ventas V). En el mismo diagrama, la curva C (de trazos) representa los costes correspondientes.

La diferencia de ordenadas de ambas funciones representa los beneficios brutos de la explotación correspondientes a cada período de tiempo concedido a la biomasa cultivada. Esa diferencia es máxima cuando las pendientes de ambas funciones son iguales, o sea, en términos algebraicos, cuando se igualan las derivadas de ambas funciones. En el gráfico pueden identificarse también dos puntos, *b* y *c*; el primero indica el tiempo mínimo que ha de dejarse el crecimiento de la biomasa para que no haya pérdidas; el segundo marca otro punto crítico, también de pérdidas, pero superior. Algebraicamente se identifican enseguida estos puntos singulares, así como el punto de máximo de la ecuación de diferencias (de beneficios brutos).

1.7.2 Cultivos microbianos

Entre las materias renovables no pueden dejar de citarse, por la importancia que están adquiriendo, los *cultivos de proteínas*. Se trata de cultivos de microrganismos unicelulares que se alimentan con sustratos procedentes en muchos casos de desechos —residuos— de industrias de aprovechamiento de materias vegetales o animales, como se verá en los capítulos 15, 16 y 20.

---

[1] VIAN, A. *Tecnología y Medio Ambiente.* Conferencia de apertura del curso académico 1983-84 en la Real Academia de Farmacia (Madrid).

Su interés lo subrayan circunstancias singulares: sus disponibilidades se renuevan periódicamente, como los sustratos que le sirven de base; se les cultiva en grandes fermentadores sin resultar afectados por las incidencias del clima y, además, se puede mejorar su rendimiento por manipulación genética.

Es muy importante también la rapidez de su reproducción, que se mide por el tiempo necesario para la duplicación de su masa. Así, resulta que estas proteínas microbianas se duplican en sólo minutos, mientras los pastos necesitan unas 2 semanas y el ganado vacuno 2 meses.

Como dieta, el valor calórico de las proteínas unicelulares es de unas 5000 kcal/kg. El perfil de su composición es variable según las especies cultivadas y los sustratos, pero en general puede decirse que son deficitarios en metionina, producto que es necesario añadir a los preparados finales destinados a alimento.

1.8 LA CONTAMINACIÓN DEL MEDIO

Implícito en el uso de las cosas está su degradación hasta llegar a la incapacidad para cualquier servicio. Entonces son *residuos*. Estos residuos pueden utilizarse con igual finalidad, si se sabe cómo *regenerarlos* —casos del caucho, de los envases de vidrio o de los metales— o cómo *recuperarlos* con fines distintos, cual ocurre con la parte orgánica de las basuras domésticas, que pueden servir como combustibles o para alimentar una población bacteriana y aplicar el *composto* orgánico para la fertilización orgánica del suelo, como se verá con más detalle en el capítulo 20.

> En todo caso, de acuerdo con los principios de la Termodinámica, tarde o temprano, tras más o menos transformaciones, todo lo utilizado acabará en residuo, cuando el nivel entrópico alcanzado por las cosas haga imposible la reutilización. El paliativo de esta situación sería disponer de energía barata asimilable y suficiente, y tecnologías "limpias": En vez de limpiar, no ensuciar.

Si se prescinde de la contaminación que supone la acumulación de los residuos en el medio ambiente —basuras, coches y enseres domésticos gastados, etc.— y se limita el problema al caso de las fábricas químicas, los residuos de producción que pueden provocar trastornos en el interior o en el exterior del recinto tienen dos orígenes: o son consecuencia de accidentes o descuidos, o son residuos de las transformaciones que el fabricante no puede evitar porque la técnica disponible no permite mayor perfección.

Cualquiera que sea la razón, la contaminación extramural perjudica a bienes ajenos y crea una *deseconomía externa* a la que alguien tiene que hacer frente. Si el fabricante paga por el valor del perjuicio, esa deseconomía *se "internaliza"*, recargando los costes de producción, y lo mismo ocurre cuando el fabricante actúa previsoramente y evita o reduce el daño posible.

En los cuatro gráficos de la figura 1.7 se expone del modo más simplificado posible el problema de la cuantificación de los efectos externos de la contaminación. La abscisa es común a los cuatro y representa ritmos de fabricación, q toneladas/día. En ordenadas del gráfico (1) se expresan los precios de venta de la producción (ptas/tonelada) y también los costes marginales de la misma[1]. La línea de precios es paralela a las abscisas porque el precio unitario se supone constante para cualquier

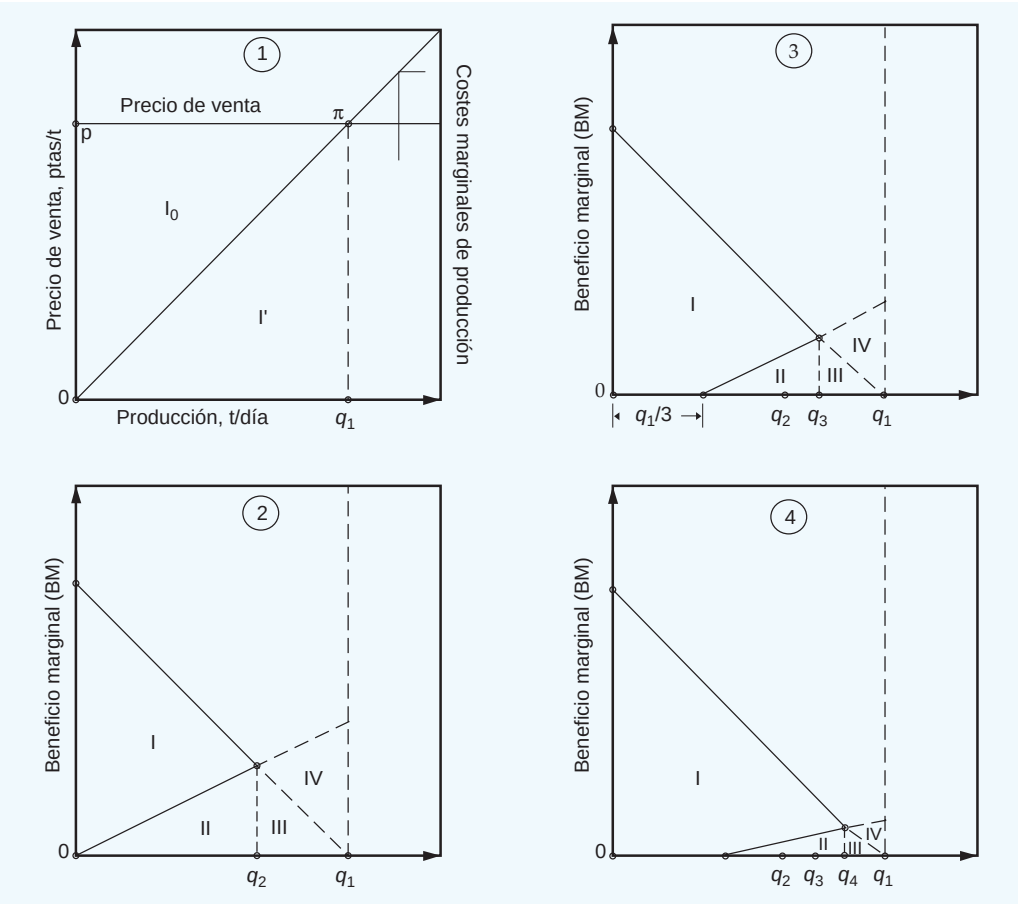


Figura 1.7 Síntesis de los costes externos y distribución de la responsabilidad por la contaminación fabril (criterio economicista).

nivel de producción, y así es mientras ésta no sea tan grande que pueda modificar la demanda. Los costes se expresan proporcionales a q, para simplificar. El punto de intersección de ambas funciones, π, marca el óptimo de producción, q_1, para el fabricante. El área del cuadrilátero $0p\pi q_1$ mide los ingresos totales y el triángulo $0q_1\pi$ los costes totales, luego el triángulo $0p\pi$ (área I_0) representa los beneficios totales máximos diarios.

En el gráfico (2), la línea de función descendente es la traslación de la función de beneficios (I_0) del gráfico (1). Junto a ella se ha representado una nueva función lineal y creciente que representa los costes externos que supondría reparar —o sufrir— en el exterior los daños producidos por la fábrica. Estos costes se medirían por las su-

[1] Coste marginal es el incremento que experimenta un coste al aumentar en *una* las unidades producidas. Matemáticamente, si la función de costes es $C = f(q)$, el coste marginal es dC/dq. Cuando la función es lineal, el coste marginal resulta constante para cualquier nivel de producción, evidentemente, al ser cero el cociente diferencial.

perficie de los triángulos II + III + IV, mientras los beneficios del fabricante seguirían siendo I' (= I + II + III).

A la hora de distribuir responsabilidades y tasas de resarcimiento de daños, cabe que el importe de II + III + IV se distribuya de modo que parte se *"internalice"* (que lo pague el fabricante) y parte se *"externalice"* (corra a cargo de la comunidad), sin que se modifique la capacidad de producción, q_1. Pero también podría reducirse la intensidad de la producción hasta el nuevo óptimo q_2, con lo que se evitarían los daños III y IV, si bien el fabricante pierde la parte III de sus beneficios. El valor de los daños sería, entonces, II y se resarciría como se convenga o se imponga.

El medio ambiente tiene cierta capacidad para destruir determinados vertidos. Este hecho debe ser tenido en cuenta. Si el medio fuera capaz de "digerir", por ejemplo, un tercio de la contaminación actual, el diagrama de producción sería el del gráfico (3), que cambia respecto al anterior la ordenada en el origen de la función de daños. La producción podría entonces elevarse hasta q_3, y el coste de los daños se reduce al área del triángulo II, que sería el total a resarcir.

Una última observación: si el fabricante adopta alguna medida, motivado por el valor del producto retenido o por la disminución de las "externidades" que le correspondan, se llegaría a una función de costes como la representada en el gráfico (4). El nuevo óptimo es más favorable y los daños externos, menores, como se deduce de la lectura del gráfico.

1.9 LA PRODUCCIÓN EN PROCESO CERRADO

Desde un punto de vista general cabe decir que cuando la producción ignora al medio el proceso productivo resulta de carácter lineal:

Nótese que hay residuos de producción y residuos de utilización.

En cambio, los sistemas naturales son *cerrados*: los residuos son siempre de utilidad posterior. Por ejemplo, las hojas caducas de los árboles —residuo— son alimento orgánico para el suelo, que utilizan los propios árboles u otros organismos en equilibrio con el sistema general.

La producción antropogénica sólo podrá ser *durable*, como ya se ha comentado, si sus inevitables residuos reingresan en una "economía" de tipo *circular*. De que esto se logre y en qué proporción depende el tiempo que el hombre pueda vivir todavía en la Tierra.

> No todo residuo es reciclable, por las razones termodinámicas dichas[1]. Pero cabe acercarse más y más al cierre del ciclo aprovechando los efectos espontáneos de la naturaleza y buscando la economía de aportación de los recursos energéticos necesarios.

[1] BOULDING, H. *The economics of the coming spaceship Earth.* John Hopkins University Press, Baltimore (1966).

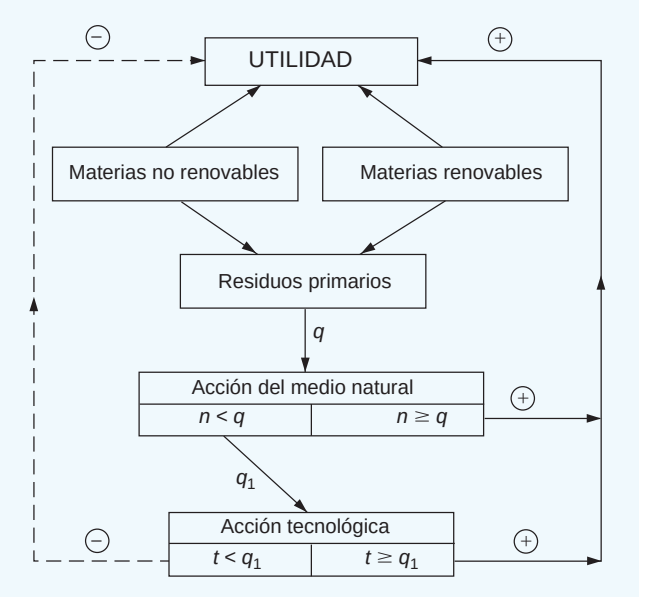


Figura 1.8 Esquema general de la producción química.

La figura 1.8 es un esquema general de esta estrategia: las materias primas —renovables o no— se transforman para obtener *utilidad*, y así se producen los *residuos primarios* en cantidad q. Parte de estos residuos los asimilará el medio natural con una intensidad n; si ocurre que $n \geq q$ el residuo desaparece y se incorpora positivamente (+) al sistema ecológico, con alguna utilidad; si $n < q$, el residuo que persiste, q_1 , requerirá tratamiento técnico (t), y si éste es bastante el residuo pasa positivamente al sistema. La parte que no se sepa incorporar quedará en el sistema con efectos negativos (–) al dañarse la utilidad, la durabilidad de éste.

España genera actualmente alrededor de 1,7 millones de toneladas de residuos tóxicos y peligrosos: 30% el sector químico, 27% las industrias del papel y la celulosa, 23% los transformados metálicos, 9% las industrias metálicas básicas, y el 11% restante corresponde a actividades varias (minerales no metálicos, cuero, madera, textil, alimentación, electrónica, etc.). Se estima que un 15% podría destruirse por combustión, un 28% por acciones físicas y químicas, y el resto exigiría su almacenamiento seguro.

1.10 LA QUIMIFOBIA[1]

Al terminar el estudio de este libro se habrá comprendido la enorme aportación que la industria química hace a la Humanidad, por sí y por la intensa penetración que la Química tiene en tantas actividades.

[1] Se ha tomado esta expresión del artículo de G. B. Kauffmann en *Chemistry in Britain*, junio, 1991. Es interesante también el artículo de H. G. J. WORTH en *Quím. e Ind.*, **38**(3) 185 (1992).

Sin embargo, es cierto también que los productos químicos, unas veces por sí y otras por el mal uso que de ellos se hace, son causa de molestias e inconvenientes y, a veces, hasta de tragedias. No es infrecuente que el mal de referencia lo produzca el consumidor, lo que no obsta para que la responsabilidad de las consecuencias se vierta sobre el sistema creación-producción que hace posible el disfrute del bien criticado.

Por ejemplo: a veces, en la temporada otoño-invierno, la atmósfera de zonas de clima templado, como la española, entra en "inversión", lo que significa que la temperatura del aire próximo al suelo sea, en contra de lo habitual, menor que la del aire superior. Esto, y la ausencia de viento, determina una estratificación estable de las capas bajas de la atmósfera, y al no haber corrientes ascendentes no se difunden los gases residuales vertidos al aire. La atmósfera se carga entonces más de lo normal con gases como el SO_2 procedente en su mayor parte de los combustibles empleados en la calefacción casera, en los transportes y en la industria. La reacción del hombre de la calle suele ser de protesta contra la técnica, sin reparar en que bastante hace la técnica con facilitarle medios de calefacción o de transporte con cierta comodidad, y que el responsable del uso de esos medios, cuando el interés general aconseja no utilizarlos, no es quien los facilita. Ver pág. 87 y fig. 3.19.

No pocos problemas de contaminación podrían reducirse mediante una conducta correcta del usuario. Así, por ejemplo, el problema hoy tan debatido del aumento constante del CO_2 atmosférico y su correlato de la elevación de las temperaturas medias del Planeta ("efecto invernadero") con las posibles consecuencias para la vida humana: fusión de los hielos polares, inundación de amplias zonas costeras, desertización, cambios del clima, etc. Ocurre que la producción contribuye al aumento de la concentración carbónica atmosférica principalmente por la combustión de combustibles fósiles —carbón, petróleo y gas—. Cálculos propios indican que, en el nivel de consumo actual de combustibles en todo el mundo se produce un 35% más de CO_2 del que los recursos homeostáticos del Planeta pueden absorber. Así que si se evitara ese exceso, el CO_2 atmosférico se estabilizaría en su nivel actual, que es de unas 350 ppm en volumen[1]. La inercia social contribuye poco a la adopción de la varias soluciones que se han propuesto para ello.

Una de ellas es la vía nuclear. Otra, el empleo del hidrógeno como combustible —especialmente el obtenido por electrólisis con corriente eléctrica de origen solar o de cual-quier otro origen no carbonoso—. Otra propuesta muy plausible[2] hasta que puedan relegarse los combustibles carbonosos, aconseja utilizar la electricidad y no los combustibles *para producir energía mecánica o calorífica*. En efecto, la central termoeléctrica —aunque consumidora de combustible— genera electricidad con un rendimiento del 40%, y los motores eléctricos la convierten en trabajo mecánico con rendimiento del 95%, el rendimiento global resulta así de $0{,}05 \cdot 0{,}40 \cdot 10^2 = 33\%$. El motor de gasolina, en cambio, no rebasa el 16%. Este sistema podría dar un buen resultado en las industrias. El ahorro de energía —equiva-lente a la producción de "ecovatios"— explica que en los países avanzados decrezca regularmente el consumo de combustibles y las emisiones de CO_2 por unidad de PNB (producto nacional bruto) al tiempo que aumenta el consumo de electricidad por persona. Otra posibilidad: sustituir el carbón por gas, cuyo residuo carbonoso (CO_2) es 40% menor a igualdad de energía generada.

---

[1] Antes del periodo en que se inició la industrialización, a mediados del siglo XVII, la concentración carbónica de la atmósfera era de unas 270 ppm (v/v).

[2] *Nuclear Industry*, 4º trim., 1991. Ref. de *Flash Nuclear*, 236,15 dic. 1991. (Edit. Forum Atómico Español, Madrid.)

En 1962 se publicó un libro de gran éxito. Se titulaba *The silent spring* (Greenwich. C. T. Fawcet). Su autora, la Sra Rachel Carson defendía así a la Naturaleza contra la agresión tecnológica, especialmente contra la química. El título hace referencia a la ausencia del canto primaveral de los pájaros desaparecidos por envenenamiento a causa de los plaguicidas empleados por los agricultores para evitar el deterioro de las cosechas. La autora no veía más que una parte del problema, evidentemente. De poco ha servido ante la opinión del gran público que la *American Chemical Society* publicara en 1987 una réplica titulada *Silent Spring Revised* (Marco, Hollinworth y Durham, edits.) en la que se analizan los problemas con menos encanto literario, quizás, pero con el rigor que la importancia del caso necesita. De esta segunda publicación poca gente tiene noticia. El hombre de la calle sigue pensando mal de la Química sin reparar en que gracias a los plaguicidas —y muchos miles de sustancias más— no hay escasez de alimentos, ni de tejidos, ni de medicamentos, ni tantas otras ventajas más que configuran la civilización más poderosa que nunca ha habido sobre la Tierra, y, sin cuyo concurso sería inconcebible que la Tierra soportara una población de casi 5500 millones de personas. La supresión del DDT como insecticida, por su toxicidad, ha tenido la contrapartida de que se hayan producido varios millones de muertos por malaria, enfermedad que estaba casi erradicada en la población del llamado tercer mundo[1].

No es justo descalificar el arma más poderosa que tiene la Humanidad porque *todavía* no haya acertado *en todos los problemas*, o porque al resolver algunos haya creado otros aún pendientes de solución. La ciencia tampoco es responsable de que los bienes producidos no se repartan adecuadamente.

En todo caso, en un mundo cada vez más tecnificado y más poblado —recuérdese la figura 1.6 y los comentarios que la acompañan— y con una vida media superior a la actual, tendrán que prosperar unas disciplinas de producción y de consumo de mayor nivel ético que las de hoy. Sobre el consumo deberá proyectarse la sombra de la austeridad, y la ordenación "circular" de la producción acabará por inspirarse en un profundo respeto al medio ambiente y sus limitaciones. Parecen condiciones necesarias para que la Humanidad tenga futuro.

La preocupación por el entorno ha dado lugar a una seria declaración de la Asamblea General de la Naciones Unidas, en noviembre del 1982, titulada *Carta Mundial de la Naturaleza* que ha servido para inspirar la política mundial de *supervivencia*. En esa declaración se lee: "La especie humana es parte de la Naturaleza y la vida depende del funcionamiento ininterrumpido de los sistemas naturales que son fuente de energía y de materias nutritivas".

[1] GARCÍA CONDE, E.: *Quím. e Ind.*, **38**, 550 jul-ag. (1992).

1.11 APÉNDICES

A. 1. Datos propios y comparativos de la I. Q. española[1]

1. Dimensión empresarial y empleo (incl. Pasta y Papel):

Número empleados	1980	1989
25	58 000	55 300
25-100	66 000	54 500
101-500	95 000	92 000
500	56 250	50 000
		251 800

2. Distribución del empleo por subsectores (número de empleados):

Química básica	29 500
Agroquímica	10 600
Farmaquímica	39 800
Q. Transformadora	144 000
Fibras químicas	7 600
Pasta, Papel	20 300
	251 800

3. Valor de la producción (VP) y del consumo aparente (VCA), en billones de pesetas.

Año	VP	VCA
1980	1,34	1,39
84	2,57	2,63
88	3,53	3,84
89	3,75	4,17

VCA = VP + Importación - Exportación.

[1] Los datos proceden de fuentes distintas por lo que hay, a veces, algunas diferencias. Se han manejado: Publicaciones de la **FEIQUE** y del **Ministerio de Industria y Energía y** los recogidos en la Memoria Doctoral del Dr. Ing. Ind. Crisanto las Heras Sanz, ETSII, Universidad Politécnica de Madrid, 1990.

4. Esquema porcentual de costes medios (1989):

Materias primas	50	(incl. energéticas)
Personal	21	
Energía exterior	10	
Otros conceptos	9	
	100	

5. Investigación y Desarrollo (I + D):

	1985	1988
Gastos/Ventas, %	0,5	1,2
Personal I+D/Total, %	2,5	3,3
Tit. sups./Pers. I+D, %	30,1	22,3

6. Capacidad de producción de los productos químicos de mayor tonelaje (1988):

Posición	Producto	Prod.^{n} (10^6 t)	Coeficiente utilización
1.	Ác. sulfúrico	3,747 (39)	0,93
2.	Abonos químicos	3,460 -	0,67
3.	Ác. nítrico	1,986 -	0,79
4.	Etileno	1,030 (16)	> 1,00
5.	Nitrógeno (combinado)	0,982 (24)	0,81
6.	Hidróx. sódico	0,790 (11)	0,86
7.	Amoníaco	0,790 (15)	0,74
8.	Carbonato sódico	0,740 -	> 1,00
9.	Cloro	0,712 (18)	0,86
10.	Ác. fosfórico	0,605 (11)	0,98

El paréntesis indica los valores de la industria de USA.
Nótese que salvo el etileno, todos los productos son inorgánicos.

7. Datos en relación con la industria química extranjera:

País	Número empleados, en miles			Valor ventas	Productividad
	1980	1985	1989	10^6 $ (1989)	10^6 $ (1980)
Alemania	550	357	581	84 992	146
Reino Unido	431	336	320	44 190	188
Francia	295	272	230	54 602	203
Italia	286	233	220	44 203	200
España	244	240	240	32 540	135
CEE	1 775	1 905	1 906	318 628	167
USA	1 187	1 045	1 093	255 500	233
Japón	411	395	390	161 124	413

Excluidos Pasta y Papel.

A. 2. Existencias y duración, al ritmo de demanda de 1968, de varios recursos.
(Se han encuadrado los elementos de duración más problemática).

Elemento	Recurso		Duración, años
	Forma	Toneladas	
CH_x	Carbón, petróleo, gas	10^{13}	$2{,}5 \cdot 10^{3}$
C(Ox.)	Caliza	$2 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{6}$
Si	Arena, arenisca	$1{,}2 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{6}$
Ca	Caliza	$2 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{6}$
H	Agua	$1{,}7 \cdot 10^{17}$	10^{10}
Fe	Basaltos, lateritas	$1{,}8 \cdot 10^{15}$	$4{,}5 \cdot 10^{6}$
N	Aire	$4{,}5 \cdot 10^{15}$	10^{8}
Na	Agua de mar, minerales	$1{,}6 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{8}$
O	Aire	$4{,}5 \cdot 10^{15}$	$3{,}5 \cdot 10^{7}$
Ni	Peridotita	$6 \cdot 10^{11}$	$1{,}4 \cdot 10^{6}$
S	Yeso, mar, varios	10^{15}	$3 \cdot 10^{7}$
Cl	Mar, mina	$2{,}9 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{8}$
P	Roca fosfática	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	$1{,}3 \cdot 10^{3}$
K	Mar, mina	$5{,}7 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{7}$
Al	Arcilla, bauxita	$1{,}7 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{8}$
Mg	Mar	$2 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{8}$
Mn	Nódulos marinos, otros	10^{11}	$1{,}3 \cdot 10^{4}$
Ar	Aire	$5 \cdot 10^{3}$	$2 \cdot 10^{8}$
Br	Mar	10^{4}	$6 \cdot 10^{8}$

(GÖLER, H. F. y WEINBERGER, A. M.: *Science*, 20.02 (1976).

A. 3. Producción mundial de bienes no renovables.

Sustancia	Lugar mundial de España	Porcentaje español de la producción mundial	Porcentaje de la producción mundial del país con mayor producción
Mercurio	1	24,2	24,2 (España)
Piritas	2	9,7	33,4 (Unión Soviética)
Espato flúor	2	9,9	23,4 (Méjico)
Andalucita, cianita, silimanita	4	2,5	34,5 (Estados Unidos)
Sulfato de sodio natural	4	9,8	32,1 (Estados Unidos)
Potasa	7	2,7	26,3 (Unión Soviética)
Uranio	8	0,5	35,5 (Estados Unidos)
Feldespato	8	2,3	26,6 (Estados Unidos)
Asfalto	9	0,6	67,6 (Estados Unidos)
Ilmenita	9	0,1	32,1 (Canadá)
Caolin	9	1,4	26,5 (Estados Unidos)
Magnesita	9	3,1	19,1 (Corea del Norte)
Oro	12	0,4	63,4 (Sudáfrica)
Bentonita	12	1,0	69,7 (Estados Unidos)
Plomo	14	1,8	15,4 (Estados Unidos)
Plata	14	1,2	16,6 (Canadá)
Cinc	14	4,7	23,3 (Canadá)
Hulla	16	0,4	23,7 (Estados Unidos)
Sal común	16	1,3	26,3 (Estados Unidos)
Baritina	17	2,1	22,7 (Estados Unidos)
Lignito	18	0,4	30,0 (R. D. Alemana)
Mineral de hierro	18	0,7	26,3 (Estados Unidos)
Wolframio	18	0,8	21,0 (China)
Talco	18	0,8	30,4 (Japón)
Estaño	21	0,2	32,6 (Malasia)
Antimonio	22	0,2	22,2 (Sudáfrica)
Cobre	25	0,3	20,7 (Estados Unidos)
Petróleo	53	-	16,4 (Estados Unidos)

Ministerio de Industria.

A. 4. Autoabastecimiento y producción mundial de algunos bienes no renovables.

Minerales	Año 1977 Autoabastecimiento		Producción mundial	
	España	CE	España	CE
Hierro	71	30	1,69	9,02
Plomo	80	34	2,74	4,62
Cobre	21	1	0,60	0,09
Pirita*	117	49	10,78	6,81
Wolframio*	188	8	0,82	1,33
Estaño	17	6	0,55	1,74
Potasa	185	88	2,17	16,09
Cinc	62	18	2,90	6,85
Espato flúor	283	100	6,80	1,17
Barita	312	132	1,59	17,62
Caolin*	73	108	1,83	20,02

* Referido a 1976.

A. 5. Múltiplos y submúltiplos de unidades

Orden de magnitud	Prefijo	Símbolo	Orden de magnitud	Prefijo	Símbolo
10^{18}	exa-	E	10^{-1}	deci-	d
10^{15}	peta-	P	10^{-2}	centi-	c
10^{12}	tera-	T	10^{-3}	mili-	m
10^{9}	giga-	G	10^{-6}	micro-	μ
10^{6}	mega-	M	10^{-9}	nano-	n
10^{3}	kilo-	k	10^{-12}	pico-	p
10^{2}	hecto-	h	10^{-15}	femto-	f
10^{1}	deca-	da	10^{-18}	atto-	a

BIBLIOGRAFÍA

HEATON, C. A.: *An Introduction to Industrial Chemistry*, 2ª ed. Blackie, Londres, 1991.

KENT, J. A.: *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*.,Van Nustrand-Reinhold. New York, 1982.

MEADOWS D. H., MEADOWS D. L. y RANDERS, J.: *Beyond the limits*. Hay traducción española ("Más allá de los límites del crecimiento"), editorial El País-Aguilar. Madrid. 1992.

QUINTERO, R. *Ingeniería bioquímica, teoría y aplicación*, Editorial Alhambra Mejicana, S. A., Méjico, DF., 1981.

WHITE, H. L.: *Introduction to Industrial Chemistry*, Wiley, 1986.

WITCOFF, H. A. y REVBEN, B. G.: *Industrial Organic Chemicals in Prespective*, vols. I y II, Wiley-Interscience, New York, 1980.

WINNACKER, K. y KUECHLER, L.: *Chemische Technologie*, 7 vols. Carl Hauser Velag, Munich, 1970.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

2

LA ENERGÍA EN LA INDUSTRIA QUÍMICA

Prof. Dr. PEDRO LUIS

2.1 Introducción

2.2 Recursos energéticos terrestres

2.3 Producción y uso racional de la energía en la industria química

2.4 Energía y medio ambiente

Ejercicios

Bibliografía

2.1 INTRODUCCIÓN

La idea de progreso va unida a la habilidad humana para concentrar y consumir energía. El Hombre primitivo consumía 2400 kcal/día, en forma diluida, principalmente como alimentos, mientras que actualmente en zonas industrializadas el consumo es 100 veces mayor y gran parte de esta energía se obtiene y aplica en forma muy concentrada.

Cualquier transformación, sea biológica, física, química o nuclear, implica absorción o desprendimiento de energía. Estas transformaciones abarcan desde las formas más elementales de vida hasta las que tienen lugar a escala cósmica.

La industria química consume grandes cantidades de energía, tanto eléctrica como térmica. La energía eléctrica generalmente se recibe de las compañías productoras de electricidad. La energía térmica se produce en las propias industrias.

Por lo dicho, y por el persistente crecimiento demográfico, se comprende que las necesidades de energía en la Tierra aumentan sin cesar. El país que más consume energía es Estados Unidos —8 tep/año *per cápita*[1] —; España consume 2,2 tep/año; y China, 0,42. Como la población mundial va en aumento y se calcula que a finales del presente siglo habrá 6000 millones de habitantes en el Planeta, el progreso a que aspiran los menos favorecidos obligará a un incremento notable de la producción energética.

En las tablas 2.1, 2.2 y 2.3 (apéndice de este capítulo) se reúnen datos de interés sobre las fuentes energéticas y sus unidades de medida.

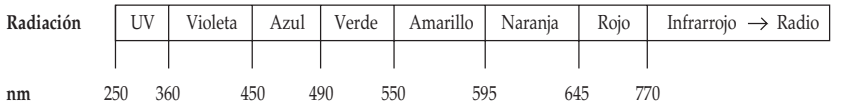
2.2 RECURSOS ENERGÉTICOS TERRESTRES

El Sol es la fuente de energía más importante del planeta y su relación con los recursos energéticos terrestres se indica en la figura 2.1.

2.2.1 Irradiación solar

El Sol es una estrella de mediana magnitud que se formó hace aproximadamente $5 \cdot 10^9$ años por condensación de una bolsa de gas estelar y acción de la gravedad. La contracción aumentó su energía cinética y temperatura.

El espectro energético que recibimos del Sol se corresponde con el de radiaciones electromagnéticas de cuerpo cuasi-negro a la temperatura de la superficie emisora, 6000 K, es decir, con radiaciones de longitud de onda comprendidas prácticamente entre 220-3200 nm.



La densidad espectral viene dada por la ley de Planck, y la máxima energía por la ley de Wien. La constante radiactiva de cuerpo negro, integral de la densidad es-

1. tep significa toneladas equivalentes de petróleo. (Ver tabla 2.5, equivalencias.)

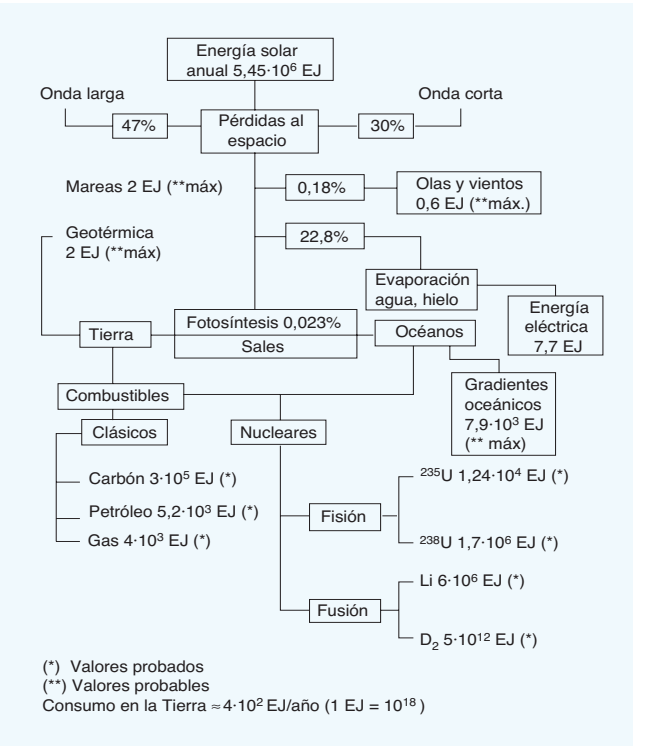


Figura 2.1 Recursos energéticos terrestres.

pectral, fue establecida por Boltzmann y comprobada experimentalmente por Stefan, ($\sigma = 5{,}6 \times 10^{-5}$ W/cm^2 K^4). Las radiaciones pueden ser absorbidas, reflejadas, transmitidas y emitidas a la temperatura del cuerpo emisor.

La potencia, constante solar, que llega al límite de la atmósfera terreste es de 1,94 cal/cm^2 min ó 1,351 kW/m^2.

La energía solar que llega a la zona exterior de la atmósfera es de $5{,}45 \times 10^6$ EJ/año, (1 EJ=10^{18} J), y se distribuye de la forma siguiente:

- Olas y vientos, 0,18% de la energía inicial
- Evaporación, agua y hielo, 22,8%
- Fotosíntesis, 0,02%
- Reflejada al espacio 0,77% (47% en la zona del infrarrojo, 30% en la zona de onda corta)

La potencia recibida en la superficie de la Tierra o, mejor definida, el flujo energético, varía según las distintas zonas: Desierto Sahara, 260 W/m^2; Madrid, 184 W/m^2; Polo, 34 W/m^2. El valor medio en la Tierra es de 122 W/m^2, del cual, aproximadamente el 50% corresponde al espectro visible.

2.2.2 Energía térmica solar

Corresponde aproximadamente al 77 % ($4{,}17 \cdot 10^6$ EJ/año) de la energía recibida del Sol. A efectos comparativos la energía primaria que se consumirá en la Tierra en el año 2000 será del orden de $4 \cdot 10^2$ EJ/año.

La energía térmica solar presenta las *ventajas* de no ser contaminante, y no ser limitada; y las *desventajas* de ser diluida, estacional, sin tecnologías en grandes instalaciones productoras y estar distribuida irregularmente en la superficie de la Tierra.

El aprovechamiento del gran potencial energético de la energía solar que se pierde al espacio está orientado hoy en día en las líneas siguientes:

- Producción de energía térmica para acondicionamiento de locales y situaciones análogas.
- Concentración de la energía radiante en forma de energía térmica a temperaturas de 300 a 400 °C.
- Producción de energía eléctrica por efecto fotovoltaico.

La generación de calor a *baja temperatura*, para acondicionamiento de edificios, aire y agua es un problema de superficie y disposición de materiales adecuados. El fundamento es la absorción de la mayor parte del espectro solar en materiales con baja emisión en el infrarrojo y evitar las pérdidas de calor al exterior. El elemento principal es un colector enfriado por agua u otros refrigerantes que transporta el calor al foco frío. La eficacia del colector es elevada a estas temperaturas, la emisión en el infrarrojo es baja y los problemas de su aprovechamiento se trasladan a las necesidades y disposición de las superficies.

La generación de calor a *temperaturas superiores*, 300-400 °C, se realiza concentrando la energía solar por medio de heliostatos dirigidos a un colector común que se refrigera por metales líquidos, sales fundidas, o líquidos orgánicos tipo Dowtherm. Los problemas del colector aumentan, porque a las temperaturas de la superficie del colector, la emisión en el infrarrojo es mayor, y por otra parte, las superficies no deben degradarse y tienen que soportar las tensiones térmicas debidas a los cambios de temperatura en el colector por efectos de nubosidades pasajeras.

El almacenamiento o uso de la energía solar plantea problemas de optimación y comparación con otros recursos energéticos. Con todo, el futuro es prometedor en aplicaciones y zonas específicas donde los precios de la energía son competitivos.

El efecto *fotovoltaico* es la generación de una fuerza electromotriz por la absorción de energía radiante. Este efecto se produce en gases, líquidos y sólidos. En la práctica si el intervalo de temperatura se limita a 100-500 K y con semiconductores, pueden obtenerse voltajes de 1 a 3 V.

El efecto fotovoltaico tiene dos etapas; en la primera, el fotón genera cargas positivas y negativas, y en la segunda, las cargas son separadas por el campo eléctrico que se forma en la interfase de cristales no homogéneos, células de silicio, cobre-cadmio-azufre, galio, arsénico y selenio.

La absorción de fotones está controlada por las propiedades ópticas de los materiales y el rendimiento depende de varios factores: forma geométrica, conductividad, velocidad de recombinación y difusión de las cargas. El rendimiento máximo es del 20% y con materiales comerciales se alcanzan valores del 10%, que es posible aumentar elevando la calidad de los cristales. Además de cristales de uniones homogéneas, existen uniones metal-semiconductor, uniones heterogéneas de cristales y heterouniones policristalinas.

2.2.3 Energía de la fotosíntesis

Los seres humanos consumen para su alimentación alrededor de 2400 kcal/día; 600 procedentes del reino animal y 1800 del reino vegetal. Un animal necesita del orden

de 7 kcal de productos vegetales/kcal de producto animal. Sobre la base de $6 \cdot 10^9$ habitantes el consumo de energía contenida en los alimentos es de $5{,}25 \cdot 10^{15}$ kcal/año, lo cual, supone un 5% de la energía primaria consumida en el Planeta. Las plantas absorben energía del espectro de radiaciones solares que llega a la superficie terrestre por procesos fisicoquímicos en los que intervienen células con cloroplastos. La reacción global es de la forma:

$$CO_2 + 4\ H_2O + 114\ \text{kcal} \longrightarrow HCOH + 3\ H_2O + O_2$$

Las 114 kcal son suministradas por cuantos de luz. Si ésta es roja, cada mol de fotones, $6{,}02 \cdot 10^{23}$, para la longitud de onda correspondiente producen 43,4 kcal, y el rendimiento, considerando 8 cuantos, vale $114/43{,}4 \cdot 8 = 0{,}328$.

Las plantas fotosintéticas tienen rendimientos del orden de un 1 a un 2% a causa del consumo de energía para la redistribución de materia y para los procesos de transpiración y respiración en la planta. Por otra parte, la reacción anterior indica la producción de O_2 y la fijación de carbono.

El O_2 producido mantiene la concentración de este elemento en la atmósfera. La cantidad total de carbono fijado anualmente en la Tierra por fotosíntesis es del orden de 2×10^{11} toneladas; el 90% procede del CO_2 próximo a la superficie de los mares, y el 10% próximo a tierra firme. El carbono total fijado es equivalente a $1{,}2 \times 10^{18}$ kcal y si se tiene en cuenta que el consumo anual de energía primaria en la Tierra será de aproximadamente 10^{17} kcal, resulta que la energía aportada por la fotosíntesis es 12 veces superior.

2.2.4 Energías hidráulica, eólica y de las mareas

Las energías de este grupo corresponden a los efectos de la energía solar en cambios de estado del agua, su acumulación en zonas de altura y océanos, movimiento del aire por efectos climáticos y rotación de la Tierra, así como los producidos por la presencia de la Luna, las mareas.

La *energía hidráulica* se relaciona con la producción de energía regulada por saltos de agua, sin olvidar los transportes por vía fluvial. Su potencial se evalúa por la cantidad de agua que se embalsa y por la diferencia de altura.

La energía *eólica* procedente de la energía solar es de 10^4 EJ/año, de los cuales solamente una pequeña cantidad se considera como recurso energético probable. La distribución aleatoria de la velocidad del viento hace que solamente aquellas regiones en las cuales la velocidad del viento sea elevada, mayor de 4 m/s, sean consideradas como potenciales de energía. La densidad del aire disminuye con la altura y por encima de 2000 m existen problemas de heladas que dificultan el funcionamiento de las máquinas que se utilizan. La potencia que puede extraerse es función de la velocidad elevada al cubo y con la tecnología actual puede llegarse hasta 11 m/s. Las potencias máximas son de 4 MW/unidad. En España hay zonas, como Canarias y Gibraltar, en las que pueden extraerse 700 W/m^2. En Galicia, Costa Brava y Zaragoza 200-300 W/m^2.

La energía de las *olas* de zonas en mar abierto plantea dificultades por existir condiciones de trabajo duras a la par que el transporte de la energía se tiene que hacer a grandes distancias.

Las *mareas* son consecuencia de la energía gravitaroria del sistema Tierra-Sol-Luna. Las condiciones necesarias de amplitud de las mareas y topografía de las costas limitan su potencial total a 0,06 TW.

2.2.5 Energías oceánicas, gradientes oceánicos

Comprenden las relacionadas con los gradientes térmicos entre la superficie y las zonas de interior de los océanos y la extracción de combustibles para los futuros reactores nucleares de fusión.

La energía de *gradientes térmicos oceánicos* se fundamenta en la diferencia de temperaturas entre la superficie, en zonas calientes —hasta 28 °C—, y la profundidad de los océanos, a 1000 m y 4 °C. Su aprovechamiento térmico exige ciclos termodinámicos abiertos o cerrados, de bajo rendimiento, 2-3%. Los caudales de agua son elevados, 5 m^3/s. Los intercambiadores de calor constituyen el 50% del coste de inversión. La potencia máxima recuperable se estima en 150 MW. Las corrientes marinas han sido también motivo de estudio, pero los problemas ambientales dificultan su aprovechamiento.

En los océanos existen *materiales* que de distintas maneras inciden en el campo de la energía: algas, sales, y entre ellos: uranio, agua pesada y litio son importantes como combustibles nucleares.

1.2.5.1 Combustibles nucleares de los océanos

El agua pesada y el litio están relacionados con los futuros reactores de fusión termonuclear controlados, y el uranio será tratado con los combustibles en el interior de la Tierra. El agua de los océanos, $2 \cdot 10^{18}$ toneladas, contiene 0,015% de *agua pesada*. Los recursos de *litio* son $2{,}5 \cdot 10^{14}$ kg, de los cuales 10^{11} kg se hallan en los océanos.

Reacciones termonucleares de fusión controladas

Los núcleos de los elementos más ligeros del sistema periódico a temperaturas de 10^7 K pueden fusionarse dando elementos más pesados con gran desprendimiento de energía. Las reacciones de fusión conocidas son muchas, pero las posibilidades de temperaturas lo más bajas posible y cinéticas elevadas centran la atención en dos tipos: deuterio-deuterio (D-D) y deuterio-tritio (D-T) cuyas reacciones son:

$$1)\ D + D \longrightarrow T\ (1\ MeV) + p\ (3\ MeV)^1$$

$$2)\ D + D \longrightarrow He^3\ (0{,}8\ MeV) + n_0^1\ (14{,}1\ MeV)$$

y para la reacción D-T

$$1)\ D + T \longrightarrow \alpha\ (3{,}5\ MeV) + n_0^1\ (14{,}1\ MeV)$$

con las reacciones de reproducción de T

$$a)\ Li^6 + n_0^1 \longrightarrow \alpha\ (4{,}8\ MeV) + T$$

$$b)\ Li^7 + n_0^1 \longrightarrow \alpha + T - n_0^1\ (2{,}5\ MeV)$$

[1] $1\ eV = 10^{-19}$ J.

La reacción D-T es la más favorable, su cinética es 400 veces superior y su temperatura inferior a la reacción D-D. Los combustibles o reactantes de la reacción D-T, son el deuterio y el tritio, y este último se obtiene por su reproducción a través del litio, que es el combustible controlante por ser menos abundante en la Tierra que el deuterio. El tritio es radiactivo, emisor beta, periodo de desintegración de 12,3 años y vida biológica de 12 días. Las cantidades de este isótopo en nuestro Planeta son del orden de centenas de kilogramos.

En estado de plasma termonuclear las velocidades de los núcleos son del orden de 1000 km/s y es necesario confinarlo, bien por la acción de potentes campos magnéticos sobre las cargas del plasma o por compresión elevada de un sólido y posterior calentamiento con láseres de gran potencia.

Las reacciones de fusión termonuclear controlada se encuentran en fase de investigación. Los recursos energéticos de agua pesada se estiman en $5 \cdot 10^{30}$ J, lo cual equivale a energía prácticamente inagotable y precios del combustible muy bajos. Análogamente para el caso del litio, los recursos de este combustible se estiman en $6 \cdot 10^{28}$ J.

2.2.6 Energías acumuladas en el interior de la Tierra

Son de dos grandes grupos:

a) *Energía geotérmica*. Almacenada en las rocas por procesos gravitatorios, fisicoquímicos y nucleares. En forma de calor en sólidos o en agua caliente.
b) Materias combustibles procedentes de la *fotosíntesis*, conocidos como combustibles clásicos, carbón, petróleo y gas natural. Materiales combustibles *nucleares*, almacenados en la Tierra desde la formación del Planeta: uranio, torio y litio.

Los combustibles clásicos se estudian con mayor amplitud en los capítulos 12, 13 y 14, y en este capítulo se tratan los aspectos relacionados con la energía. No obstante, en la tabla 2.4 se recogen algunos datos prácticos sobre los combustibles más usuales.

2.2.6.1 Energía geotérmica

Los recursos *geotérmicos* son del orden de $4 \cdot 10^{22}$ J y se localizan en cinturones que cubren el 10% de la superficie terrestre. Se distinguen por su temperatura, tipos de rocas, y por la existencia de agua, líquida o vapor. En España hay zonas, como Alicante, Málaga, Gerona e Islas Canarias, de alta entalpía y de 50-80 °C.

Los rendimientos de los posibles ciclos termodinámicos son función de las temperaturas del agua. Se hallan instalados en el mundo, 4500 MWe en plantas de 3 a 12 MWe. La variación de características y zonas conducen al estudio de plantas normalizadas con posible eliminación de gases, CO_2, SO_2, NH_3, CH_4 y caudales del orden de 10 a 150 kg/s. Los problemas se relacionan con el conocimiento de las zonas, crear mucha área si son rocas, salinidad del agua, materiales de la planta, destinos y uso de la energía obtenida.

2.2.6.2 Energía de fisiones nucleares

Los *combustibles nucleares* comprenden principalmente uranio, torio y litio, que se encuentran también en el agua. Los dos primeros son radiactivos. En la naturaleza existen 63 isótopos radiactivos correspondientes a 29 elementos, de los cuales, 46

pertenecen a 12 elementos comprendidos entre talio y uranio y los 17 restantes entre potasio y platino.

Los recursos razonablemente asegurados de *uranio* son del orden de $2 \cdot 10^6$ toneladas y la misma cantidad de recursos estimados. Los recursos de *torio* son $0{,}6 \cdot 10^6$ toneladas. El equivalente energético de estos materiales es función de su grado de aprovechamiento en los reactores nucleares de fisión. Hoy en día existen comercialmente los llamados reactores *térmicos*, y un reproductor *rápido* en Francia. Los reactores de torio no son comerciales.

Si los recursos energéticos se evalúan por el contenido de ^{235}U (0,72% en el uranio natural) y con una energía de 200 MeV/fisión, resultan $1{,}24 \cdot 10^{22}$ J, mientras que si se utiliza todo el uranio resultan $1{,}7 \cdot 10^{24}$ J. La realidad actual es que se aprovecha mejor el uranio-235 contenido en el uranio natural por la producción de plutonio en los reactores nucleares térmicos y no se quema todo el uranio-238 en los reactores reproductores rápidos.

La fisión nuclear fue descubierta en 1938 por el químico Otto Hanh, por análisis minucioso de los productos desprendidos al bombardear uranio con neutrones moderados y que anteriormente se habían estudiado sin resultados coherentes. Los isótopos radiactivos dan otros isótopos y partículas elementales, alfa, beta, neutrones y también radiaciones. Recíprocamente un isótopo, por concurso de partículas o radiaciones puede dar otro isótopo. En estas transformaciones se produce una energía muy superior a la de reacciones químicas más exotérmicas, y así como en las reacciones químicas existen otras reacciones en paralelo, también en los procesos nucleares pueden producirse distintas reacciones simultáneas.

La cinética de las reacciones nucleares está determinada por las llamadas secciones eficaces, que se expresan en barnios (1 barnio $=10^{-24}cm^2$) y son función de la energía adscrita a partículas o radiaciones. Así, con uranio natural y neutrones lentos o térmicos, 0,025 eV, sólo se fisiona el uranio 235, sección eficaz de 600 barnios. Si los neutrones son de 0,1 MeV, se produce fisión del uranio-235, sección eficaz de 3 barnios, y captura de neutrones por el uranio-238 que da uranio-239, el cual por transformaciones nucleares naturales acaba en plutonio-239. Análogamente, si los neutrones tienen energías de 1 MeV, se producen fisiones en el uranio-235 y el uranio-238 en la proporción de sus secciones eficaces.

En un reactor nuclear, y en otras situaciones también, las partículas alfa, beta, neutrones y radiaciones, no son en general monoenergéticas, sino un espectro, y por lo tanto los productos que se forman dependen de la parte del espectro que interviene en la reacción.

Desde 1956, los reactores nucleares de fisión comerciales han evolucionado en tamaño y en el número de cada tipo de reactores. El aumento de tamaño, y por lo tanto de potencia, ha sido consecuencia de la mayor demanda de energía y disminución de coste por el cambio de escala.

Los tipos de reactores comerciales se han mantenido desde el principio, pues sus conceptos básicos estaban respaldados por una fuerte experimentación, sólo posible en países muy desarrollados. Los reactores de uranio natural moderados y refrigerados por CO_2 se desarrollaron en Francia e Inglaterra, y los de uranio natural moderados y refrigerados por D_2O en Canadá. Ambos tipos de reactores presentan la ventaja de no necesitar uranio enriquecido, a la par que son buenos productores de plutonio. Estados Unidos disponía de plantas de separación de los isótopos de uranio y desarrolló los reactores de agua ligera en dos versiones: agua líquida a presión de 140 atm (PWR) y agua hirviente a 70 atm (BWR) en ambos tipos con uranio enriquecido en ^{235}U al 2-3%.

La comercialización del uranio enriquecido abrió una batalla comercial que se decantó hacia los reactores de agua ligera. Las promesas de los reactores rápidos, que producen más combustible del que consumen, se retrasan. Los peligros de manejo del plutonio para

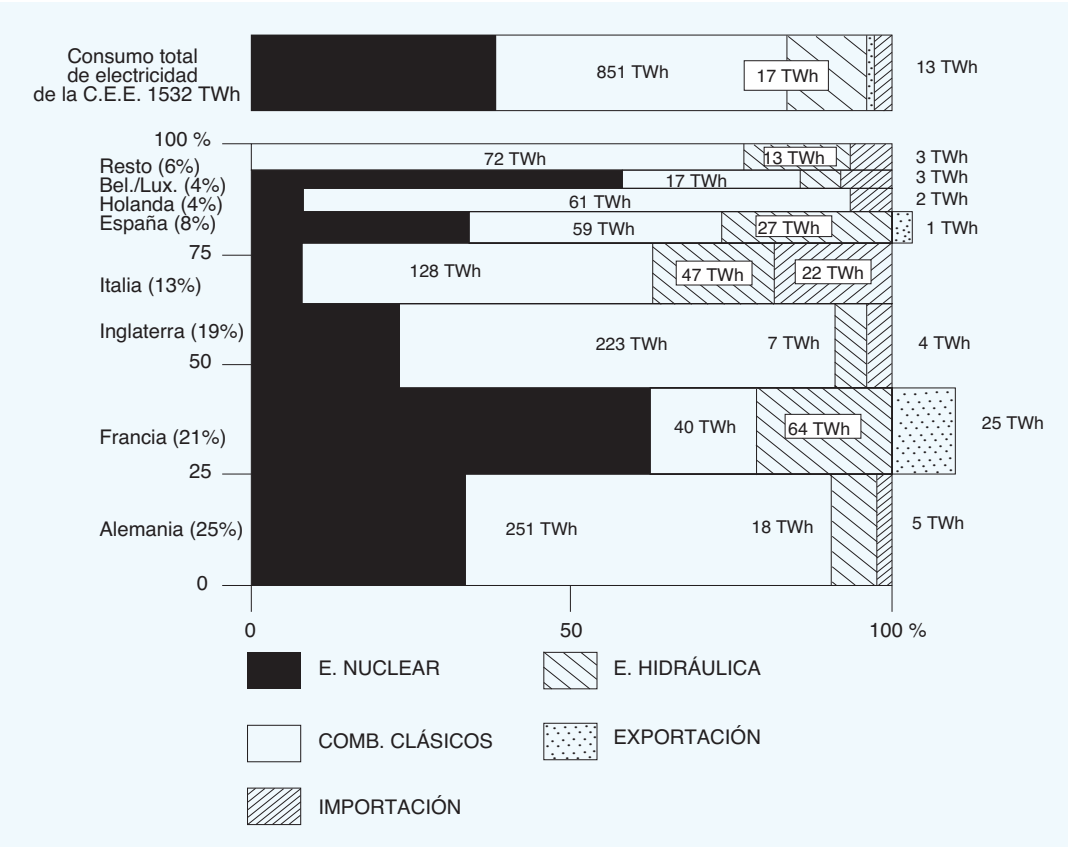


Figura 2.2 Consumo de electricidad en los países de la CEE.

otros fines, la actitud social hacia la energía nuclear y la necesidad de aumentar los sistemas de seguridad de los reactores, han retrasado los reactores rápidos comerciales, y sólo Francia en colaboración con otros países tiene en funcionamiento un reactor de este tipo de 1200 MWe.

Hoy en día existen proyectos de reactores avanzados, de menor potencia 600 MWe, con objeto de disminuir los tiempos de construcción, añadir sistemas de seguridad pasiva y modificaciones de los sistemas de control, y posiblemente suministrar agua o vapor a menores temperaturas. Estos tipos de reactores son también de agua ligera.

Actualmente en el mundo hay 424 reactores nucleares que producen $3{,}2 \cdot 10^5$ MWe y otros 83 en construcción con una proporción muy elevada del tipo agua ligera.

2.3 PRODUCCIÓN Y USO RACIONAL DE LA ENERGÍA EN LA INDUSTRIA QUÍMICA

Los recursos energéticos indicados en el apartado anterior se reparten en la Tierra arbitrariamente, y así, las zonas de gas, petróleo, carbón o uranio son conocidas y evaluadas en términos de reservas aseguradas y probables. Entre las reservas probables

Tabla 2.1 Producción y costes (en ptas./kWh) de la energía eléctrica en España en 1989*.

Combustible	Energía producida GWh	Coste fijo	Coste variable	Coste total
Hidráulico	17 842	6,64	0,60	7,24
Nuclear	52 985	6,11	1,45	7,56
Hulla nacional	29 873	2,90	5,38	8,28
Lignito pardo	11 752	4,04	4,37	8,41
Lignito negro	7 666	4,20	5,13	9,34
Carbón importado	6 305	3,34	3,94	7,28
Fuelóleo y gas	3 268	12,61	4,42	17,04

* Forum Atómico Español, Energía 91.

cabe distinguir aquellas que pueden explotarse con tecnologías actuales o con tecnologías futuras.

2.3.1 Consumo de energía en la industria química

La energía se compra y vende, bien como energía eléctrica, bien como combustibles energéticos, y los países planifican distintas estrategias para asegurar la producción que exige la demanda de energía. Las grandes producciones de energía con centrales del orden de 1000 MWe, exigen grandes inversiones y los tiempos de construcción son largos: 3 a 4 años para centrales de gas o fuelóleo, 4 a 5 años para centrales de carbón, y 8 a 10 años para las centrales nucleares. En la figura 2.2 se indica el consumo de energía eléctrica en los países de la CEE.

En la tabla 2.1 se incluyen los costes, ptas/kWh, de la energía eléctrica en España. Los costes aproximados para otros recursos energéticos son (en ptas/kWh)

- Centrales hidráulicas pequeñas 6-30
- Eólica de baja potencia 28-65
- Solar a alta temperatura 70-80
- Geotérmica 7,7-12,5
- Fotovoltaica 78-150

En las centrales térmicas de combustibles clásicos el rendimiento es del orden del 40%; en las centrales nucleares de agua ligera es del 32%, y en las nucleares refrigeradas por sodio del 45%. Cuando la energía térmica se utiliza directamente como tal los rendimientos pueden ser elevados (80%). Como se ha indicado en la introducción del capítulo anterior, la industria química consume grandes cantidades de energía eléctrica y combustibles clásicos, y produce energía térmica en reacciones muy exotérmicas, como es el caso del amoníaco.

2.3.2 Usos de la energía eléctrica en la industria química

Ventajas:

- Rendimiento próximo al 100%
- Limpia

- Poco espacio
- Obtención de altas temperaturas
- Conversión a energía térmica a grandes presiones o vacíos
- Fácil de controlar
- Regímenes transitorios cortos
- Productos con pocas impurezas

Usos más frecuentes

- Motores, transformadores, condensadores, rectificadores
- Electroquímica: gases (NO_3H, O_3), líquidos (H_2, O_2, Cl_2, electrodeposición, electrorrefino), sales fundidas (metales alcalinos y alcalinotérreos), sólidos (CSi, CN_2Ca, grafito, abrasivos)
- Resistencias eléctricas: envainadas y no envainadas, flujos térmicos uniformes y poco volumen
- Infrarrojos: calor radiante sobre superficies
- Calentamiento dieléctrico: materiales no conductores
- Arcos eléctricos: temperaturas elevadas
- Hornos de inducción: tratamiento de materiales

2.3.3 Producción de energía en la industria química.

Ventajas:

- Ciclos térmicos de rendimiento elevado
- Flexibilidad de combustibles y mercados
- Aprovechamiento de reacciones exotérmicas

Rendimientos: La energía térmica es la menos noble de las energías pero la más general en el sentido de que cualquier transformación lleva adscrita una parte de energía no recuperable que viene dada por el producto de la variación de entropía por la temperatura. Análogamente, los cambios de energía cinética, las fricciones o la recombinación de partículas aparecen en forma de calor.

Las transformaciones de la energía térmica y sus rendimientos pueden determinarse por los principios de la Termodinámica, y las cantidades de energía por sus cinéticas específicas. En una transformación real, los balances de materia y energía permiten conocer el rendimiento, y éste se compara con el correspondiente al obtenido considerando la transformación reversible.

> Toda transformación física, química o nuclear implica cinéticas de valor finito, que en mayor o menor grado son situaciones de no-equilibrio. Si la energía que se desprende en la transformación es muy elevada, las reacciones resultan prácticamente irreversibles y la transformación finaliza por agotamiento de los reactantes. El rendimiento térmico máximo posible está dado por un ciclo de Carnot ideal, es decir, transformaciones *cuasi rever-sibles.*

Cinéticas: las cinéticas de las transformaciones físicas corresponden a la *mecánica de fluidos*, *la transmisión de calor y la transferencia de materia*, y las condiciones de equilibrio se establecen con velocidades nulas, igualdad de temperaturas y de concentraciones, respectivamente. En sistemas de dos o más fases o en las reacciones

químicas, las composiciones son las de su equilibrio específico, para unas condiciones dadas.

Los combustibles carbón, petróleo y gas, en sus reacciones con el oxígeno son los productores de energía térmica, y para que las combustiones tengan lugar es necesario que los reactantes se encuentren en estado gaseoso. Las ecuaciones químicas correspondientes generalmente no describen los mecanismos que fijan la cinética. En el carbón el oxígeno se difunde y adsorbe en forma compleja dando CO que posteriormente se oxida a CO_2 por una reacción en cadena. Los hidrocarburos forman aldehídos y peróxidos que también por reacciones en cadena dan CO_2. La ignición tiene lugar cuando la temperatura y las concentraciones de los gases dan cinéticas con liberación de calor.

Las cinéticas de las reacciones químicas frecuentemente responden a ecuaciones del tipo

$$r = k \cdot f(c)$$

donde k, constante específica de velocidad, es función de la temperatura, para la que se acepta la relación de Arrhenius: $k = ko \cdot \exp(-E/RT)$, y la función de la composición, $f(c)$, suele ser de tipo potencial.

La cinética de las reacciones de fisiones nucleares es muy rápida y en un tiempo de 10^{-14}s se forman partículas elementales, productos de fisión, neutrones y radiaciones gamma, con un desprendimiento de energía de aproximadamente 200 MeV/fisión. Posteriormente, el *espectro inicial* de productos de fisión, partículas y radiaciones siguen velocidades análogas a las reacciones químicas de primer orden con sus correspondientes constantes de velocidad, es decir, secciones eficaces y constantes de desintegración radiactivas.

Como es bien conocido, las velocidades de combustión son más rápidas cuando los reactantes se encuentran en estado gaseoso, o bien, pulverizado, en los casos de sólidos y líquidos. Cuando se desea aumentar el espectro radiante de la llama se acude a una combustión que tenga partículas de carbón.

La energía producida en los generadores puede transmitirse en un intercambiador de tubos a los reactantes de un proceso, o bien a la producción de vapor, aprovechando los elevados coeficientes de transmisión de calor en los líquidos hirvientes.

Los límites de extracción o aportación de energía térmica vienen impuestos por los valores máximos posibles de los flujos térmicos, los cuales se corresponden con valores elevados de los coeficientes de transmisión de calor (ebullición, condensación, metales alcalinos líquidos). Si los fluidos refrigerantes no pueden eliminar el flujo calorífico que imponen los focos generadores de calor, el sistema es inestable y se funden los materiales.

Los flujos térmicos máximos que pueden controlarse son del orden de 10^6 kcal/h $\cdot$ m^2, los cuales exigen coeficientes de transmisión de calor elevados, agua en ebullición nucleada, metales líquidos o líquidos a velocidades superiores a 5 m/s. Cuando los flujos térmicos no pueden controlarse, se destruye el material y si los focos térmicos persisten, pasan a ser controlados por el medio ambiente. Esta situación es frecuente en el caso de incendios.

Para no degradar la energía térmica es necesario funcionar con pequeñas diferencias de temperaturas entre los focos caliente y frío. Si se trata de un intercambiador de calor de tubos con corrientes de fluidos, la situación anterior conduce a una su-

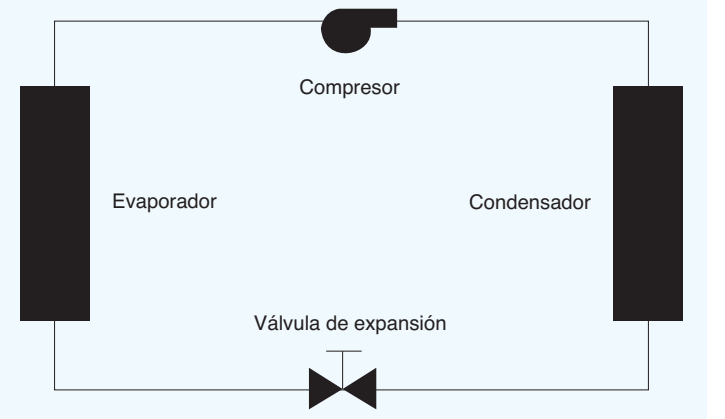


Figura 2.3 Bomba de calor (esquema).

perficie de tubos elevada y hay que buscar el óptimo económico, habida cuenta de las pérdidas por fricción por el movimiento de los fluidos.

Estos conceptos se aplican igualmente a una cascada de etapas o columnas, en contacto directo o a través de superficies y con fluidos con o sin cambios de estado. Cuando las temperaturas no son elevadas puede aumentarse el rendimiento por medio de la *bomba de calor*.

Actualmente la bomba de calor adquiere importancia en acondicionamiento de casas y locales, y desde hace tiempo se ha aplicado en la industria química para la concentración de soluciones por evaporación. Los elementos del circuito son: compresor, evaporador, condensador y válvula de expansión. En el evaporador el foco caliente cede calor al refrigerante y éste cambia de estado y, comprimido, devuelve calor al foco frío. El circuito se cierra con la válvula de expansión. Si los focos caliente y frío se alternan, la dirección del ciclo se invierte (Fig. 2.3).

La calidad de la energía térmica y su potencialidad está dada por la temperatura. A temperaturas elevadas el modo de transmitir calor es por radiación y aumenta con la cuarta potencia de la temperatura, y la necesidad de buenos aislantes térmicos es más importante que a temperaturas inferiores. Análogamente para temperaturas muy bajas, los aislantes térmicos clásicos pierden propiedades por la presencia de agua y hielo y hay que acudir a aislantes con vacío o aislantes reflectores.

El poder emisivo radiante, o flujo térmico, de un cuerpo está dado por la ecuación

$$q = \varepsilon \cdot \sigma(T_c^4 - T_f^4)$$

siendo T_c y T_f, las temperaturas de los focos caliente y frío, en K; σ es la constante radiactiva de cuerpo negro; y ε la emisividad. La aplicación de la ecuación anterior exige algunas precisiones: trata situaciones de cuasi-equilibrio, y puede aplicarse a gases, líquidos o sólidos siempre y cuando se tenga en cuenta el significado y valor de la emisividad. En gases, la forma geométrica del recinto, la concentración de moléculas asimétricas, el espesor de la zona gaseosa y el espectro de emisión o absorción. En líquidos, la disposición geométrica,

espectro de absorción o emisión y la transmitancia a través de la capa líquida. En sólidos, la disposición geométrica y el espectro de absorción o emisión en la superficie.

El acoplamiento de energía eléctrica y térmica en la industria química conduce a una mayor flexibilidad de materias primas, métodos y rendimientos. El H_2 puede obtenerse por electrólisis, oxidación parcial de hidrocarburos o a partir del carbón, y si la posterior utilización es fabricar amoníaco, el método y capacidad de fabricación es función del uso racional de la energía en su conjunto.

Otro aspecto importante es la elección de los materiales. En sistemas sin focos generadores de calor, los materiales cerámicos, metales o aislantes se alteran por ataques químicos o electroquímicos o pueden tener esfuerzos excesivos por efectos de las tensiones térmicas, sobre todo en regímenes transitorios o puestas en marcha.

Las tensiones térmicas presuponen un conocimiento de la distribución de temperaturas en función del tiempo y se superponen a las cargas mecánicas en el tratamiento de esfuerzos y deformaciones.

Si existen grandes diferencias de temperaturas en una instalación, se busca colocar materiales especiales solamente en las zonas o equipo que los necesite. Estos aspectos son más significativos cuando existen zonas o puntos calientes producidos por defecto de refrigeración local o por exceso de generación de calor como puede suceder en lechos fijos con reacciones exotérmicas. Una alteración de este tipo conduce a cambios profundos de la cinética o a deformación del material, y en general debe mantenerse el criterio de funcionar en condiciones *cuasi-isotérmicas*, como en el caso de la extracción de energía en reactores nucleares.

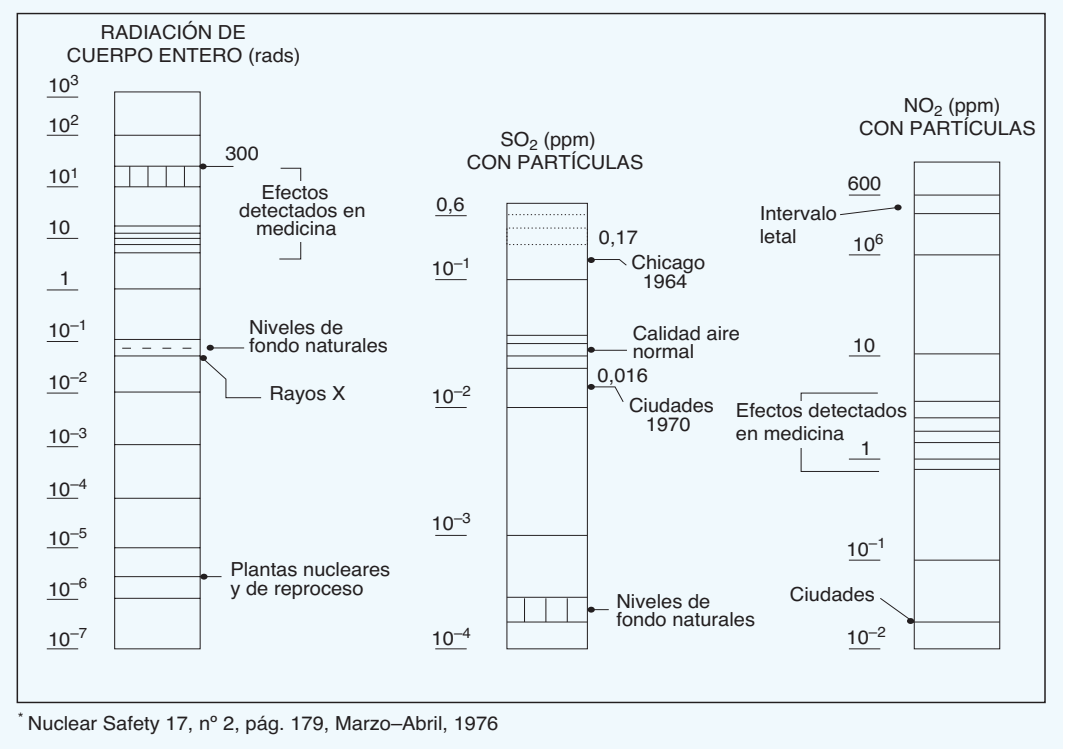
2.4 ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

Los compuestos *contaminantes* relacionados con la producción y uso de la energía se encuentran en los estados gaseoso, líquido y sólido. Los gaseosos plantean mayores problemas. Entre los más importantes están: SO_2, NO_x, CO_2 y, en menor cantidad, hidrocarburos, partículas con trazas de metales, Hg, V. Por otra parte, la atmósfera contiene gases radiactivos procedentes de la acción de los rayos cósmicos y de la liberación de radón por desintegración natural de los minerales de uranio y torio que se encuentran en la corteza terrestre y contaminan el aire, el agua, los materiales de construcción y los alimentos.

La tabla 2.5 ilustra los productos y cantidades que se vierten al ambiente en una central relativamente pequeña y en la figura 2.4 las concentraciones del fondo natural y los efectos de las actividades energéticas.

Las acciones para disminuir la contaminación ambiental causada por la producción y uso de la energía cubren varios frentes. Aparte otras consideraciones que sobre el particular se verán expuestas en otros capítulos de esta obra, aquí cabe resumir el problema en los términos siguientes: disminución de las emisiones de CO_2 y de partículas al 50% de las actuales, control de los vertidos gaseosos y líquidos y tratamiento y protección de los residuos sólidos con especial atención al almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad.

El carbón y el uranio son actualmente los recursos más utilizados para producir energía térmica y también los que plantean mayores polémicas desde el punto de vista ambiental. La tecnología nuclear está muy desarrollada y la del carbón espera transformaciones



* Nuclear Safety 17, nº 2, pág. 179, Marzo–Abril, 1976

Figura 2.4 Contaminantes de centrales productoras de energía.

profundas. La utilidad del uranio para otros usos es nula, mientras que el carbón tiene las posibilidades de la carboquímica.

Los combustibles gaseosos son los menos contaminantes seguidos por los líquidos y su utilización en la industria química en su doble faceta, productos y energía, tendrán normas anticontaminación más estrictas. Por otra parte, estos combustibles son imprescindibles para los medios de transporte y sus precios siguen las veleidades de los mercados internacionales.

Los recursos energéticos menos contaminantes, como la energía solar, la geotérmica y la eólica, no pueden sustituir en plazo breve a las grandes centrales. Sin embargo, su aportación habrá de ir en aumento, empezando por zonas localizadas y con el suficiente apoyo de la investigación. En todo caso, salvo la solar, cuantitativamente no pueden tener entidad bastante.

Tabla 2.1 Equivalencias energéticas de las fuentes primarias (tep = $7 \cdot 10^6$ kcal, tep = 1,428 tec, Termia = 10^3 kcal).

	Poder calorífico kcal/kg	Unidad	Equivalencias	
			tec	tep
CARBONES				
Hulla	6060	toneladas	0,866	0,606
Antracita	5320	toneladas	0,760	0,532
Coque	6650	toneladas	0,950	0,665
Lignito negro	3210	toneladas	0,459	0,321
Lignito pardo	2086	toneladas	0,298	0,208
GAS				
Gas natural	10 000	10^3 m^3	1,428	1,000
Propano	11 900	toneladas	1,700	1,190
Butano	11 800	toneladas	1,686	1,181
PETRÓLEO				
Crudo	10 000	toneladas	1,428	1,000
G.L.P.	11 800	toneladas	1,686	1,181
Gasolina, querosenos, gasóleo y naftas	10 500	toneladas	1,500	1,050
Fuelóleo	10 000	toneladas	1,428	1,000
Resto de productos	9500	toneladas	1,357	0,950
ELECTRICIDAD				
Energía primaria equivalente	2740	MWh	0,353	0,247
Consumo	860	MWh	0,123	0,086
URANIO				
Uranio natural	-	toneladas	14 120	9888
Uranio enriquecido	-	toneladas	88 250	61 780

Tabla 2.2 Equivalencias entre unidades de trabajo o energía en sus formas eléctrica, mecánica y térmica.

		Ergio	Julio	kWh	kgfm	kcal	CV-h	BTU	HP-h	Quad
1 ergio	=	1	10^{-7}	$2{,}778 \times 10^{-14}$	$0{,}1020 \times 10^{-7}$	$2{,}389 \times 10^{-11}$	$0{,}3774 \times 10^{-13}$	$9{,}480 \times 10^{-11}$	$3{,}722 \times 10^{-14}$	$9{,}48 \times 10^{-26}$
1 julio	=	10^7	1	$2{,}7678 \times 10^{-7}$	0,1020	$2{,}389 \times 10^{-4}$	$0{,}3774 \times 10^{-6}$	$9{,}480 \times 10^{-4}$	$3{,}722 \times 10^{-7}$	$9{,}48 \times 10^{-19}$
1 kWh	=	$3{,}600 \times 10^{13}$	$3{,}600 \times 10^4$	1	$3{,}671 \times 10^5$	860	1,359	3413	1,341	$3{,}413 \times 10^{-12}$
1 kgfm	=	$9{,}807 \times 10^7$	9,807	$2{,}726 \times 10^{-6}$	1	$2{,}343 \times 10^{-3}$	$0{,}3704 \times 10^{-5}$	$9{,}297 \times 10^{-3}$	$3{,}653 \times 10^{-6}$	$9{,}297 \times 10^{-18}$
1 kcal	=	$4{,}186 \times 10^{10}$	$4{,}186 \times 10^3$	$1{,}163 \times 10^{-3}$	426,9	1	$1{,}581 \times 10^{-3}$	3,969	$1{,}559 \times 10^{-3}$	$3{,}969 \times 10^{-15}$
1 CV-h	=	$2{,}650 \times 10^{13}$	$2{,}650 \times 10^4$	0,736	$2{,}700 \times 10^5$	632,6	1	2510	0,9863	$2{,}51 \times 10^{-12}$
1 BTU	=	$1{,}055 \times 10^{10}$	$1{,}0548 \times 10^3$	$2{,}930 \times 10^{-4}$	107,6	0,2520	$0{,}3984 \times 10^{-3}$	1	$3{,}929 \times 10^{-4}$	10^{-15}
1 HP-h	=	$2{,}684 \times 10^{13}$	$2{,}684 \times 10^4$	0,74557	$2{,}737 \times 10^5$	641,3	1,014	2545	1	$2{,}545 \times 10^{-12}$
1 Quad	=	$1{,}055 \times 10^{25}$	$1{,}0548 \times 10^{18}$	$2{,}930 \times 10^{11}$	$1{,}076 \times 10^{17}$	$2{,}52 \times 10^{14}$	$0{,}398 \times 10^{15}$	10^{15}	$3{,}929 \times 10^{11}$	1

Tabla 2.3 Macrounidades energéticas.

	Tonelada equivalente de carbón (tec)	**Tonelada equivalente de petróleo (tep)**	**Gigawatio hora GWh****	**Teracalorías Tcal**	**Termias Th**	**Terajulios TJ**	**10^3 Barriles de petróleo b/d***	**10^3 Nm^3 de gas natural**
Tonelada equivalente de carbón (tec)	1	0,7	$2{,}83286 \cdot 10^{-3}$	0,007	7000	0,0293076	0,00530	0,7
Tonelada equivalente de petróleo (tep)	1,4285714	1	$1{,}983002 \cdot 10^{-3}$	0,01	10 000	0,041868	0,0075726	1
Gigawatio/h (GWh)**	353	247	1	2,47	2470	10,34558	1,8709	247
Teracalorías	142,85714	100	0,40485	1	10^6	4,1868	0,75726	100
Termias	$0{,}1428 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	$4{,}048 \cdot 10^{-4}$	10^{-6}	1	$7{,}5684 \cdot 10^{-5}$	$7{,}5684 \cdot 10^{-8}$	10^{-4}
Terajulios	34,120842	23,884589	0,09665	0,2388458	238,846	1	0,18084	23,884589
10^3 Barriles de petróleo*	188,6497	132,05471	0,5345	1,3205476	$1{,}3212 \cdot 10^6$	5,52887	1	132,05471
10^3 Nm^3 de gas natural	1,428	1	$4{,}048 \cdot 10^{-3}$	0,01	10 000	0,041868	$7{,}5726 \cdot 10^{-3}$	1

* El barril de petróleo es una unidad de capacidad equivalente a 42 galones USA, es decir, 158, 9 litros.
** Producción.

Tabla 2.4 Poderes caloríficos y rendimientos de combustión de los combustibles más usuales en (kcal/kg)

Combustible	**Potencia calorífica**		**Rendimiento Combustión %**
	Superior	**Inferior**	
Carbón	7500	7200	55
Fuelóleo industrial	10 000	9500	70
Fuelóleo desfluorado	10 000	9500	70
Fuelóleo doméstico	10 000	9500	70
Gasóleo*	9000	8500	70
Queroseno*	7000	6500	70
Propano	11 900	11 000	80
Butano	11 800	10 900	80
Gas natural	10 000	-	80
Electricidad**	-	860	92

* kcal/l
** kcal/kW

Tabla 2.5 Consumos, residuos y ocupación de distintos tipos de centrales eléctricas.

Potencia tipo: 1000 MWe. **Factor de carga 75% (6600 horas/año).** **Producción: 6600 millones de kWh/año.**				
	Central de carbón	**Central de fuel**	**Central de gas natural**	**Central nuclear (PWR)**
Consumo diario medio	6300 t	4400 t	4,4 Mm^3	75 kg
Consumo diario máximo (plena carga)	8400 t	5800 t	5,8 Mm^3	100 kg
Consumo anual	2,52 Mt	1,52 Mt	1700 Mm^3	27,2 Tn
Oxígeno consumido cada año	6,5 Mt	4,8 Mt	4,6 Mtn	-
CO_2 enviado a la atmósfera cada año	7,8 Mt	4,7 Mt	4,6 Mtn	-
Combustible transportado cada año	66 mineraleros de 35 000 t y/o 23 000 vagones de 100 t	Oleoducto, y/o 3 petroleros gigantes de 500 000 t	Gaseoducto y/o 20 metaneros de 125 000 m^3	Algunos camiones
Sup. de suelo ocupada (en Ha para 4 × 1000 MW)	300	250	200	200
SO_2 enviado a la atmósfera cada año	39 800 t	91 000 t	2540 t	-
NO_2 enviado a la atmósfera cada año	9450 t	6400 t	21 000 t	-
Cenizas enviadas a la atmósfera cada año				
Con filtro	6000 t	1650 t	-	-
Sin filtro	383 000 t	4700 t	340 t	-
Residuos sólidos generados cada año	69 000 t de cenizas de horno. 377 000 t cenizas volantes	Cenizas de horno: menos de 8 m^3	- -	Alta actividad: 3,75 m^3 vitrificado Media y baja actividad: 500 m^3
Actividad generada junto a la central (curios/año)	0,02 a 6	0,01	-	10 000 a 12 000*

* Se considera almacenamiento de gases antes de su envío a la atmósfera.
Fuente: Le Concours Medical.

EJERCICIOS

1. Se tienen dos bloques de 1 tonelada de carbón y granito respectivamente. El bloque de granito contiene uranio natural. Se desea conocer la concentración de uranio que habrá de tener el granito para que los recursos energéticos de ambos bloques sean iguales, en los casos:
   a) que se queme solamente el ^{235}U
   b) que se queme todo el uranio

2. Estimar las cantidades anuales de recursos energéticos necesarios para producir 1000 MWe a partir de las materias:
   a) carbón
   b) gas natural
   c) energía solar térmica
   d) madera
   e) energía geotérmica de alta entalpía
   f) uranio natural enriquecido al 3% en ^{235}U
   g) aprovechamiento de la energía térmica desprendida en la síntesis de amoníaco

Considerar los rendimientos adecuados a cada caso y las equivalencias en superficie, peso, etc.

BIBLIOGRAFÍA

COLEGIO OFICIAL DE QUÍMICOS DE MADRID, *Parte final del ciclo del combustible nuclear*, 1980. *El futuro de los combustibles líquidos y gaseos*os, 1981. *El futuro de los carbones españoles*, 1982. *Presente y futuro de las energías renovables en la región Castellano-Leonesa*, 1983.

CARO, R., *Física de los reactores nucleares*, Junta de Energía Nuclear, Madrid, 1976

CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR, *Radiación, dosis, efectos y riesgos*, Madrid, 1987.

EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS RADIACTIVOS (ENRESA), *El almacenamiento de productos radiactivos*, Estratos 1, Madrid,1991.

GUTIERREZ-JODRA, L., *Contribución de la Química al desarrollo de la Energía*, Real Academia de Ciencias, Exactas, Físicas y Naturales, Madrid, 1981.

GUTIERREZ-JODRA L., *Los residuos radiactivos*, Energía Nuclear, 18, (91), 1974.

FORUM ATÓMICO ESPAÑOL, *Energía 91*, El libro de la Energía, y otras publicaciones, Madrid.

LÓPEZ PÉREZ B. y OTERO DE LA GÁNDARA, J. L., *Tecnología Química de la Industria Nuclear*, Energía Nuclear, Sep.-Oct., 1969.

LÓPEZ PÉREZ B. y CALVO RODRIGUEZ C., *Equipo y técnicas para purificación de aguas residuales de centrales productoras de energía*, Energía Nuclear, 20, (100) 1976.

MELVIN CALVIN, *Solar Radiation and Life*, VI International Photo Biology Congress, Bochum, Alemania, 1972.

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGÍA, *Situación energética en la Industria*. Tomo 11. Madrid, 1979.

OTERO DE LA GÁNDARA J. L., *Producción de agua pesada*, Forum Atómico Español, Madrid, 1963.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

3

EL AIRE COMO MATERIA PRIMA Y CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Prof. Dra. ELITA GUARDIOLA

3.1 Introducción

3.2 Posibilidades de aprovechamiento químico-industrial del aire

3.3 Separación física de los gases del aire

3.4 Separación de los gases del aire por vía química

3.5 Combinación química de los gases del aire

3.6 Contaminación atmosférica

Ejercicios

Bibliografía

3.1 INTRODUCCIÓN

El aire es una materia prima prácticamente inagotable. Está constituido por una mezcla de nitrógeno y oxígeno como elementos básicos (un 99%), y el resto son gases nobles, entre los que predominan el argón, y poquísimo hidrógeno (tabla 3.1).

Normalmente en el aire existen otras sustancias, como vapor de agua en cantidad variable, dióxido de carbono (0,03% en volumen es el valor normal) y, en las zonas industriales, hidrocarburos, alquitranes, cenizas, polvo y dióxido de azufre, etc.

> Una central térmica que queme unas 1000 toneladas diarias de carbón con un 4% de azufre emite SO_2 a la atmósfera a razón de unas 80 toneladas por día. La calefacción doméstica contribuye también fuertemente a la contaminación sulfurosa y pulvígena del aire de las ciudades.

También las descargas eléctricas modifican la composición de la atmósfera al disociar moléculas de H_2O, N_2, O_2 y CO_2 y formarse C_2H_2, H_2O_2, O_3, NO_3H, NH_3 y NO_3NH_4. Así, la lluvia abona los suelos con casi 10 kg N/Ha · año en forma de NO_3NH_4 y NH_4OH. Este grado de abonado nitrogenado es muy bajo; se necesita de cuatro a catorce veces más, dada la intensidad de cultivo actual.

Por su distinta solubilidad en agua, el aire desorbido de ésta tiene un 34,5% de O_2, un 63,5% de N_2 y un 2% de CO_2, en volumen.

En los siguientes apartados se estudiará el aprovechamiento químico-industrial del aire, así como las modificaciones que sufre en su composición por efecto de los vertidos industriales.

3.2 POSIBILIDADES DE APROVECHAMIENTO QUÍMICO-INDUSTRIAL DEL AIRE

Desde el punto de vista de su aprovechamiento químico —no como comburente—, caben dos grandes líneas de beneficio del aire: una, *separar sus componentes*; otra, *combinarlos*. El primer camino lleva a la fabricación de N_2, O_2 y gases nobles, por separación física o química; el segundo, a la síntesis del NO y de aquí al ácido nítrico y/o los nitratos. Otra posibilidad de aprovechamiento químico del aire es su ozonización por descargas eléctricas para emplearlo como bactericida y como atmósfera para conservar frutas.

3.3 SEPARACIÓN FÍSICA DE LOS GASES DEL AIRE

La importancia de la industria de separación de los gases del aire es extraordinaria. Puede juzgarse por la de los productos de esta separación.

El *nitrógeno* se necesita, por lo general, de gran pureza, superior al 99,8%. Se utiliza principalmente para fabricar NH_3 y cianamida cálcica (fijación del nitrógeno), para preparar cianuro sódico, como agente frigorífico, para separar el H_2 del gas de coquería y como gas inerte. La principal aplicación química es la síntesis de NH_3.

El *oxígeno* de alta pureza (más del 99,5%) tiene aplicación para alimentar los sopletes de soldadura y corte de metales, que es la más clásica e importante en volumen de consumo. Más modernamente se han extendido las aplicaciones del O_2 al

Tabla 3.1 Composición del aire puro (capas bajas).

Elemento	Proporción en volumen	Proporción en peso
Nitrógeno	78,14	75,6
Oxígeno	20,92	23,1
Argón	0,94	0,3
Neón	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Helio	$5 \cdot 10^{-4}$	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$
Criptón	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Hidrógeno	$5 \cdot 10^{-5}$	$0{,}35 \cdot 10^{-5}$
Xenón	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$

campo de la combustión y de las reacciones de oxigenación en general, con la ventaja, respecto al aire, de que la presión parcial del oxígeno es mayor y que los productos de la reacción o combustión no van diluidos por el N_2 del aire. La dificultad para la extensión de este tipo de aplicaciones era el alto precio del oxígeno. Ciertas mejoras en la técnica, por una parte, y el hecho de que estas aplicaciones no resultan perjudicadas porque el oxígeno sea sólo de media pureza (85-99%) o incluso se trate de aire enriquecido (menos del 85%) han permitido abaratar su fabricación y aplicarlo en campos cada vez más extensos, con lo que aumenta su producción y, consecuentemente, baja su coste también por economía de escala. Como aplicaciones del oxígeno se pueden citar:

a) Oxidaciones, como la del acetaldehído (para ácido acético o anhídrido), donde la casi ausencia de N_2 residual reduce grandemente las pérdidas por arrastre.
b) Combustión incompleta de metano, etano y propano (para acetileno), por la facilidad con que se consigue la alta temperatura necesaria.
c) Obtención de C_2Ca por vía térmica, provocando en altos hornos la reacción $4C + CaO \longrightarrow 2CO + C_2Ca + 54$ kcal y la fusión del C_2Ca. Se necesitan unos 2500 °C, que el aire no puede dar por combustión del CO resultante y una cantidad de coque (C) suplementaria. Aún sin precalefacción, con un "aire enriquecido" de 65% puede ya alcanzarse esa temperatura.
d) El craqueo húmedo del CH_4 (para dar el "gas de síntesis", $CO + H_2$) conduce a productos gaseosos más concentrados cuando se prescinde del aire y se emplea oxígeno de media concentración. Otro tanto ocurre en la "gasificación" de carbones: un coque residual de gas produce por gasificación con aire gases de unas 1500 kcal/m^3, y de 4000 kcal/m^3 si se gasifica con $O_2 + H_2O$, lo cual puede ser la solución para las fábricas de gas del alumbrado, que encuentran dificultades para colocar su coque, de baja calidad.
e) La oxidación catalítica del NH_3 (a NO, NO_2, NO_3H), la obtención de SO_2 puro por combustión del azufre, la oxidación del ClH a Cl_2, etc., son otros ejemplos de interés.
f) La conducción de los altos hornos siderúrgicos, los hornos de cemento, los de tostación de piritas pobres, etc., con aire enriquecido ha permitido elevar notablemente su capacidad.

También se emplea el oxígeno (líquido) como comburente en los líquidos propulsores de los cohetes espaciales. Embebido el O_2 líquido en serrín, negro de humo o cupreno constituye un potente explosivo "físico" llamado "oxiliquita".

Los gases nobles se usan para llenar lámparas, tubos luminosos y otros aparatos electrónicos. El argón sirve para crear una atmósfera inerte protectora de los metales ligeros durante su soldadura (el N_2 daría nitruros y fragilizaría al metal). El helio es útil en aerostación, pues da a los globos un poder ascensional algo inferior al hidrógeno y, en cambio, elimina los riesgos de inflamación.

El helio tiene un peso específico doble que el hidrógeno, pero hay que tener en cuenta que el poder ascensional (*p. a.*) es la diferencia de pesos específicos del aire y del gas considerado. Resulta, pues, considerando unidad al peso específico del hidrógeno:

$$p.\ a.\ \text{del}\ H_2 = 14{,}4 - 1 = 13{,}4$$

$$p.\ a.\ \text{del}\ He = 14{,}4 - 2 = 12{,}4$$

luego el *p. a.* del He es $12{,}4/13{,}4 = 92{,}5\%$ del *p. a.* del H_2.

El helio se emplea también para cargar las botellas de atmósfera artificial para los hombres rana, en sustitución del N_2, pues no se disuelve en la sangre a las altas presiones propias de inmersiones a cierta profundidad y por ello evita la "borrachera de las profundidades" y el desprendimiento tumultuoso de burbujas gaseosas durante el periodo de ascensión en el que la descompresión puede producir embolias en el sistema circulatorio por las dichas burbujas desorbidas.

La producción más importante de helio se obtiene a partir del gas natural, que lo contiene a veces en proporción grande: se expande el gas a la salida del pozo y se aprovecha el frío así producido para licuarlo; la parte no licuada queda enriquecida en He.

Los gases nobles nunca son producto principal. La producción principal es siempre la del O_2, la del N_2 ó la de ambos, y los gases nobles se recuperan como producto secundario.

3.3.1 Procesos de separación física

En teoría, no se necesitan grandes dispendios energéticos para separar físicamente los gases del aire. Basta, según DODGE y HOUSEM, con unas 61 kcal, que equivalen a unos 0,07 kWh, para extraer 1 Nm^3 O_2, supuesto un proceso reversible e isotérmico en el que las moléculas de O_2 y de N_2 fueran separadas y comprimidas desde su presión parcial en la mezcla hasta 1 atm.

La extracción y compresión a 1 atm de los 0,2 moles/kg de O_2 contenidos en 1 mol/kg de aire consumiría la energía:

$$W_1 = 0{,}20\ \boldsymbol{RT} \ln 1/0{,}20 = 174\ \text{kcal}$$

Para el N_2 que acompaña al O_2 en 1 mol/kg de aire se gastaría:

$$W_2 = 0{,}80\ \boldsymbol{RT} \ln 1/0{,}80 = 99{,}5\ \text{kcal}$$

Por tanto, 1 mol de O_2 exigiría la energía:

$$W_3 = 100/20(W_{O_2} + W_{N_2}) = \boldsymbol{RT} \ln 5 + 4\ \boldsymbol{RT} \ln 1{,}25 = 1367\ \text{kcal}$$

y 1 Nm^3 O_2

$$W_4 = W_3/22{,}4 = 61 \text{ kcal}$$

En la práctica, los únicos procedimientos físicos de separación ensayados, aparte la *destilación*, han sido el de *difusión* diferencial a través de membranas de caucho y la *ultracentrifugación*. El rendimiento ha sido tan bajo en los dos últimos procedimientos que no han podido industrializarse.

En cambio, la separación por destilación, previa licuación, no sólo es posible por la ausencia de azeótropos, sino que es el procedimiento impuesto comercialmente para obtener O_2, N_2 y gases nobles.

3.3.2 Tecnología de la destilación del aire

Esta industria se creó en los primeros años del siglo actual para satisfacer las necesidades de oxígeno de alta riqueza en la industria de la soldadura y corte de los metales y para suministrar nitrógeno, de gran pureza, para la síntesis de amoníaco y fabricación de cianamida cálcica. Hasta hace unos treinta años ésta fue la situación, pero a partir de entonces se han dado dos circunstancias de efectos complementarios: por una parte, la industria química, el alto horno y la fabricación de cementos, entre otras, han visto nuevos horizontes en la sustitución del aire por oxígeno, sin que fuera necesaria para estas aplicaciones la elevada pureza que exigía la soldadura, y por otra parte, el mejor conocimiento de los procesos de la industria de la licuación del aire permite aplicar con esa finalidad técnicas más sencillas y económicas. El resultado es una reducción múltiple del precio del oxígeno, pues la mayor demanda permite montar producciones elevadas que, por economía de escala, dan producto más barato, y la menor riqueza necesaria disminuye también los costes intrínsecos, ya que la separación de la mezcla N_2—O_2 se obtiene con una rectificación menos exigente.

Actualmente la rectificación del aire cubre la demanda de los siguientes productos:

a) Nitrógeno de alta pureza (gas), para NH_3 ó CN_2Ca.
b) Oxígeno de alta pureza (gas o líquido), para soldadura y corte de metales.
c) Oxígeno de media pureza (gas), para fines químico-industriales.
d) Aire enriquecido (oxígeno de baja concentración), como comburente.
e) Gases nobles (subproducto de alguna de las producciones anteriores), para aplicaciones varias.

En todo caso, cualquiera que sea el grado de separación que se pretenda de los componentes del aire por destilación, se necesita la previa licuación parcial del mismo, y esto implica un cierto grado de enfriamiento. Este enfriamiento presupone, a su vez, como se verá, una compresión y un aprovechamiento de frío a través de un cambio de calor. Las etapas, pues, de la separación son: compresión, cambio de calor, expansión (producción de frío) y rectificación.

A continuación se analiza con detalle cada una de estas etapas.

3.3.2.1 La producción de frío (aire líquido)

La figura 3.1 es una reproducción del diagrama entropía-temperatura, según HAUSEN.

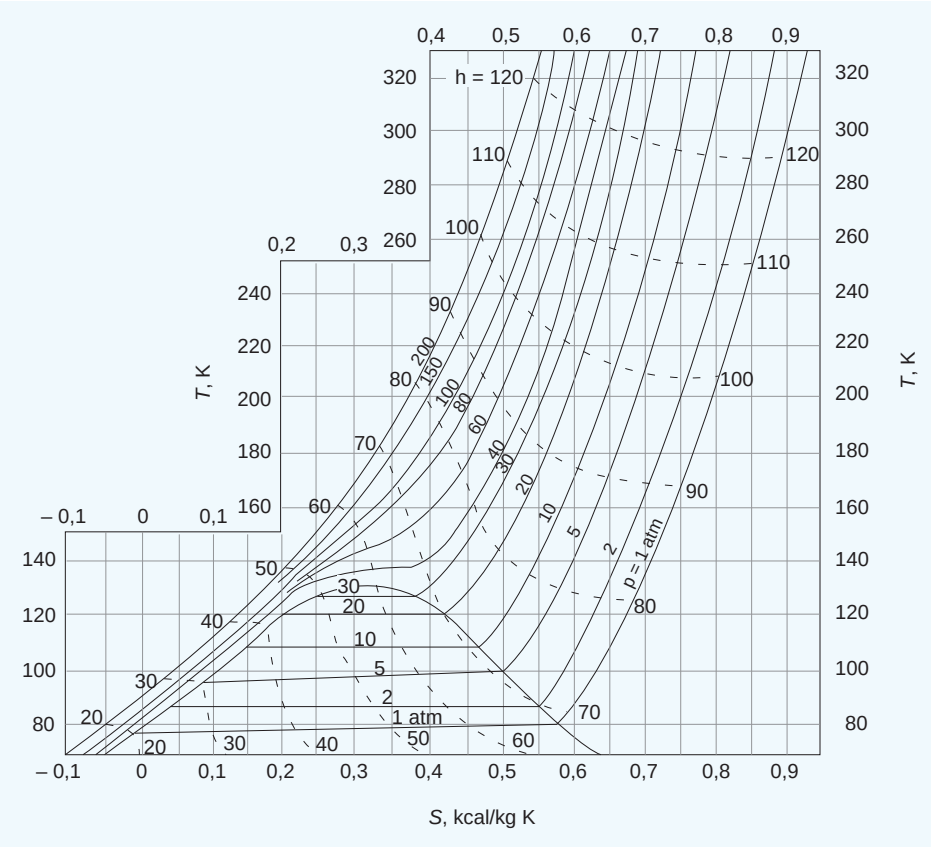


Figura 3.1 Diagrama *T-S* del aire (HAUSEN).

La curva en forma de campana es la de saturación, y contiene en su parte más alta al punto crítico. La rama a la izquierda del punto crítico representa líquido, y la de la derecha, vapor. La zona por debajo de la curva, coexistencia líquido-vapor. La zona fuera de la curva, gas. Obsérvese el trazado de las isobaras (p). Estas líneas descienden desde la parte superior derecha. Las de título menor al crítico atraviesan de lado a lado la zona de líquido-vapor en un trazado casi horizontal; cualquier punto de estas líneas —dentro de la zona de saturación— representa una mezcla líquido-vapor cuya proporción relativa la proporciona la regla de la palanca. Obsérvese el trazado de las isentálpicas (h), que cortan al haz de isobaras (líneas de trazos).

En la figura 3.2 se representa, simplificado, el mismo diagrama *T-S* de la figura 3.1. El aire normal estaría representado por el punto *A*.

El necesario enfriamiento del aire para situar el punto *A* debajo de la curva de campana, no puede obtenerse prácticamente por enfriamiento directo con un fluido de suficiente baja temperatura porque no existe tal fluido, ya que se usa el aire líquido para licuar el He o el H_2, y no al revés ("licuación en cascada").

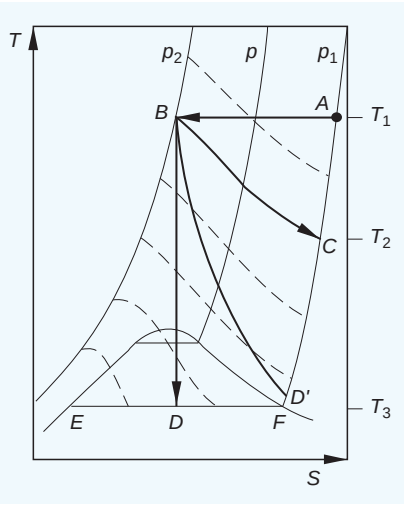


Figura 3.2 Diagrama *T-S* simplificado.

El enfriamiento del aire es posible en la práctica por otra vía. Si se le comprime isotérmicamente, se alcanza el punto *B*. Este trabajo de compresión es, como se verá, la única forma en que se aporta la energía exigida por el enfriamiento del aire. Dicho trabajo valdrá —mínimo teórico—:

$$W = \Delta H - T_1 \Delta S = RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$$

supuesta la compresión perfectamente reversible además de isotérmica.

Alcanzando el punto *B* —a igual temperatura que *A*— el frío se produce al dejar expansionar el aire, y esto puede llevarse a cabo de dos maneras, ambas utilizadas industrialmente:

Expansión isentálpica. Es la que se produce al dejar expandir el gas a través de una estrangulación, de una llave poco abierta, por ejemplo, sin producir trabajo exterior. El enfriamiento se produce a costa de la energía interna de las moléculas gaseosas, de acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica. El punto *B* se desplaza a lo largo de *BC* (isentálpica) hasta alcanzar el punto *C*, presión ordinaria, p_1. El enfriamiento de la masa de aire, $(\Delta T)_H = T_1 - T_2$, vendría dado por la diferencia de ordenadas de los puntos *A* y *C*. Prácticamente, al no ser el rendimiento del 100% por inevitables rozamientos, el punto final caerá un poco más alto que *C*. Este efecto de refrigeración recibe en Termodinámica el nombre de Joule-Thomson. Industrialmente fue utilizado por primera vez por LINDE (1895), para licuar el aire.

> Este efecto produce frío unas veces y otras calor. Depende de la naturaleza del fluido, temperatura y presión. En la figura 3.1 se puede apreciar cómo expandiendo el aire desde 200 atm el trazado de la isentálpica a muy bajas temperaturas acredita un ligero calentamiento en las primeras fases de la expansión. Para cada fluido, pues, hay unas condiciones en que el efecto Joule-Thomson experimenta una "inversión".

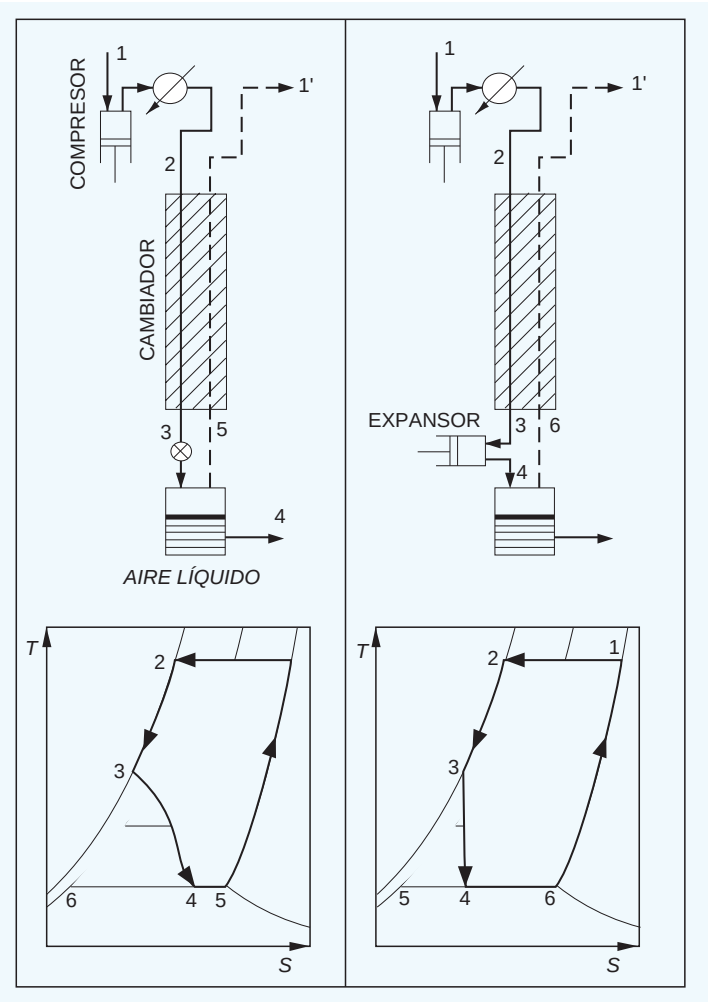


Figura 3.3 Ciclos isentrópico e isentálpico para licuar el aire.

Expansión isentrópica. Si el aire comprimido (*B*) se deja expandir en el interior de un sistema émbolo-cilindro, con producción de trabajo externo, el enfriamiento sigue —teóricamente— la línea *BD* hasta llegar también a la presión final $p_1 = 1$ atm. Obsérvese que el grado de enfriamiento, $(\Delta T)_S = T_1 - T_3$, es mucho mayor que $(\Delta T)_H$, y que, además, al poderse recuperar en parte el trabajo de expansión, se reduce el gasto de compresión previa desde *A* hasta *B*. En realidad, el punto final no sería *D*, sino *D*', porque la expansión resulta pseudoisentrópica. Este efecto refrigerante lo utilizó por primera vez con fines industriales G. CLAUDE (1902).

En la práctica, el frío necesario no se consigue de una sola vez, sino repitiendo la compresión-expansión y aprovechando el frío de los productos resultantes —aire no licuado, en equilibrio de vaporización con la fracción licuada, o gases producidos

por la destilación— para enfriar previamente el aire comprimido antes de su expansión. Se obtienen así los llamados "ciclos" de Linde (isentálpico) y de Claude (isentrópico) representados en la figura 3.3.

Obsérvese que la expansión se produce en ambos casos después de haber enfriado el aire que entra en el proceso con la fracción de aire no licuado, y cuya temperatura será la misma que la del aire líquido producido. Se consiguen con este intercambio de frío dos efectos favorables: aprovechar el frío del aire no licuado, y situarle antes de la expansión en condiciones más favorables para el rendimiento frigorífico, como se indicará después.

El ciclo Linde puede realizarse con dos importantes mejoras, como son la prerrefrigeración y el doble ciclo de expansión.

La *prerrefrigeración* tiene por objeto enfriar el aire comprimido antes de su expansión isentálpica, para aprovechar el hecho de que las líneas isentálpicas, a temperaturas de unos –40 °C son más pendientes que las correspondientes a las temperaturas ordinarias (obsérvese este detalle en la figura 3.1). El enfriamiento que ahora se cita es complementario del que se obtiene con los gases fríos del propio ciclo, y se efectúa sencilla y económicamente haciendo que el aire comprimido circule por un serpentín bañado por amoníaco licuado por compresión, con lo que se alcanzan fácilmente los –40 °C: el aire hace hervir al NH_3 cediéndole el calor latente necesario, con lo que aquél se enfría. Dadas las constantes críticas y el calor latente del NH_3, las frigorías así producidas son más económicas —porque exigen presiones mucho más bajas que las obtenidas del aire por vía isentálpica, con lo que se explica el interés de este enfriamiento complementario. El rendimiento de la licuación se eleva así un 40% aproximadamente.

De otro modo: un balance entálpico de la zona del cambiador y colector del aire líquido (figura 3.3, parte izquierda) llamando x al coeficiente de licuefacción (tanto por uno del aire que se licúa) y h a las entalpías de los productos (kcal/kg), conduce a:

$$h_2 = xh_4 + (1 - x)h_1$$

$$x = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_4}$$

lo que indica que para iguales valores de h_1 (temperatura de expulsión del aire no licuado) y h_4 (temperatura de expulsión del aire licuado) el rendimiento de licuación, x, es tanto mayor cuanto más se disminuye h_2, que es la entalpía del aire comprimido, tanto menor cuanto menor sea su temperatura. Si, por pérdidas del aislamiento, el sistema hubiera ganado del exterior q kcal/kg aire, este q figuraría con signo negativo en el numerador de la última expresión.

El *doble ciclo de expansión* se adoptó después de un análisis de la relación existente entre frío producido y trabajo consumido (en la compresión). Este trabajo es función del cociente entre las presiones final e inicial: $W = RT \ln p_2/p_1$, mientras el descenso de temperatura al pasar isentálpicamente de p_2 a p_1 se expresa por la fórmula empírica de Linde (que se puede obtener leyendo conjuntos de valores en el diagrama T-S)

$$\Delta T = k \frac{p_2 - p_1}{T^2}$$

Tabla 3.2 Comparación de dos ciclos Linde.

Ciclo	p_1	p_2	Δp	p_2/p_1	W
A	1	150	150	150	360
B	50	200	150	4	100

en la que $k = 2 \times 10^4$, si se expresan T en K y p en atmósferas. Interesa, pues, operar con presiones cuya diferencia sea máxima y cuyo cociente sea mínimo. La tabla 3.2 reúne el caso de dos ciclos en que es igual la diferencia de presiones y, por lo tanto, la producción de frío, sin perjuicio de que el *B* resulte unas 3,6 veces más barato en energía que el *A*.

En la práctica, esta mejora se traduce en comprimir a 200 atm, enfriar y expandir a 20 atm: la fracción gaseosa, después de pasar por los cambiadores y calentarse a la temperatura ambiente, se recomprime a 200 atm otra vez; la fracción líquida (20 atm) se expande a 1 atm y da líquido a más baja temperatura, que se retira o destila, y gas en equilibrio que pasa a los cambiadores y se vuelve a comprimir a 200 atm.

Aunque en principio parece decisiva la ventaja de la expansión con producción de trabajo externo (isentrópica), porque éste es recuperable y porque el coeficiente de refrigeración es mayor, la realidad es que no siempre es fácil la ejecución práctica de esta expansión; puesto que si se aprovecha ampliamente el efecto llega a aparecer aire líquido en el expansor creando dificultades mecánicas y pérdidas. También es un problema conseguir la correcta lubricación del mecanismo a temperaturas tan bajas. Por otra parte, la expansión sin producción de trabajo externo (isentálpica) tiene muchas menos pérdidas y es de nula complicación mecánica. HAYLANDT propuso por eso un ciclo mixto Linde-Claude: la corriente de aire comprimido se divide en dos, una de ellas se expande isentálpicamente y la otra isentrópicamente, pero desde una temperatura no demasiado baja para que en el cilindro de expansión no aparezca líquido causante de perturbaciones. La primera, pues, es la encargada de producir el líquido; la otra simplemente aporta frío. La proporción en que interviene una y otra expansión en el sistema Haylandt está perfectamente ajustada a las condiciones de óptimo económico.

La comparación entre las expresiones termodinámicas de los coeficientes de refrigeración correspondientes a los procesos isentálpico e isentrópico (adiabáticos y reversibles) conduce a

$$q_S = q_H + \frac{V}{c_p}$$

cuyo término aditivo del segundo miembro expresa la superioridad cuantitativa del proceso isentrópico. Pero en el punto crítico el calor se absorbe sin elevación de temperatura, por lo que el calor específico, c_p, tiende a infinito y $q_S = q_H$. Por otra parte, leyendo parejas de valores en el diagrama de la figura 3.1 se puede trazar la función $q_H/q_S = f(p)$ para distintas temperaturas. Se obtiene así una familia de curvas en forma de campana cuyos máximos son más elevados (el límite de altura será $q_H/q_S = 1$) y se producen a presiones más bajas (límite, la crítica) cuanto menor es la temperatura.

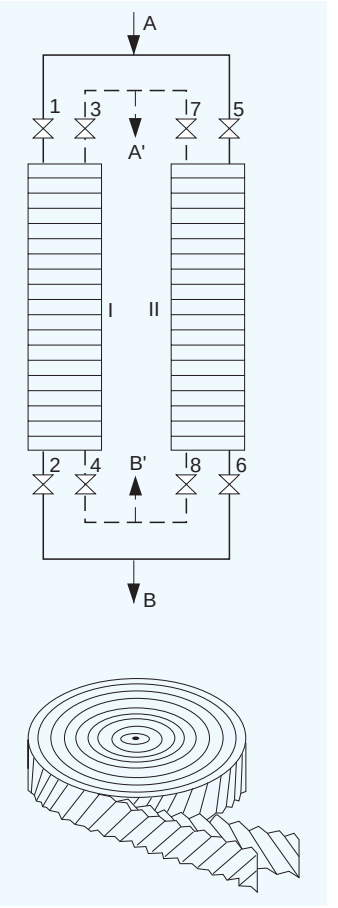


Figura 3.4 Esquema de un par de regeneradores Fränkl. Abajo, la cinta arrollada (relleno).

3.3.2.2 El cambio de calor

Al principio, la industria utilizó exclusivamente cambiadores del tipo carcasa-tubo para enfriar el aire comprimido merced a los gases resultantes de la licuación o destilación. Estos cambiadores presentaban una limitación importante:

Los tubos por los que circula el aire comprimido tenían que ser de cobre, metal buen conductor, pero caro, y de poca sección, para que presentaran la máxima superficie de intercambio por unidad de volumen. En estas condiciones, se había alcanzado un diseño óptimo para la transmisión del calor [$q = UA\ (\Delta T)$], y la elevación del calor transmitido en la unidad de tiempo (q) no podía mejorarse aumentando A, pues se elevaban los costes del aparato; ni aumentando el coeficiente de transmisión (U), pues esto implica mayor velocidad de los fluidos a costa de mayor pérdida de carga y, por tanto, mayores costes de compresión. Además, el aire debía depurarse de vapor de agua y de CO_2, pues al condensarse en los tubos empeoraba la transmisión y disminuía la sección útil, llegando incluso a taponarla. La depuración suponía

gastos de reactivos (por ejemplo, absorción del agua con gel de sílice y del CO_2 con potasa), pérdidas de carga en los absorbedores, más mano de obra y mayores costes de amortización.

FRÄNKL, en 1932, aportó una mejora extraordinaria. Sustituyó el recuperador —transmisión mediata del calor— por una pareja de regeneradores que trabajan por contacto inmediato. Se llaman también acumuladores (véase figura 3.4). Obedecen al mismo principio que utilizan los regeneradores de calor afectos a los hornos metalúrgicos Martin-Siemens. Las dos unidades de la pareja trabajan alternativamente acumulando frío durante un tiempo y cediéndolo después, al invertir las corrientes gaseosas. Son depósitos cilíndricos, metálicos, calorifugados, que se cargan con un relleno especial —doble cinta de aluminio, de superficie ondulada, que se se enrolla para constituir anillos del diámetro de los depósitos y que se sitúan superpuestos dentro de éstos en número suficiente hasta llenarlos—. El aire comprimido y a la temperatura ordinaria viene de *A* y atraviesa el elemento I de la pareja (llaves 1 y 2 abiertas, las 5 y 6 cerradas) que se supone frío, saliendo enfriado por *B* y dejando a la temperatura ambiente el relleno de I. Simultáneamente, el aire frío por la expansión y el no licuado —o los gases de la destilación— están pasando por el elemento II (entrada por *B'*, abiertas las llaves 8 y 7; cerradas las 4 y 3) y enfriando al relleno. Cuando se ha agotado el frío de I y se ha acumulado el suficiente en II, se invierten las corrientes. Esta inversión se hace automáticamente. Así se consigue:

a) Disminuir el coste de la instalación, ya que la efectividad de cambio de calor es elevada y se consigue mucha superficie en poco volumen (1 m^3 de este relleno presenta una superficie de unos 1000 m^2).
b) Una pérdida de carga muy pequeña (0,1-0,15 kg/cm^2, de tres a cinco veces menor que en los tubulares), por la buena permeabilidad del relleno.
c) Resulta innecesario purificar el aire, porque el agua y el CO_2 se condensan sobre el relleno frío sin crear dificultades y luego son expulsados del sistema al evaporarse en el seno de los gases durante el ciclo de calefacción. Claro que así se impurifican los gases obtenidos (en el caso de la destilación), pero hay otras maneras de disminuir esta contaminación y también hay que tener en cuenta que no siempre interesan gases puros. Es en este último caso es cuando se emplean siempre los regeneradores Fränkl.
d) Mayor efectividad en el cambio de calor, porque el nuevo modo de transmisión permite deferencias de temperatura entre los fluidos, en el extremo caliente del cambiador, de 1-2 °C, frente a los 5-8 °C en los tubulares.

En América se emplean desde hace poco tiempo unos cambiadores llamados "reversibles", de superficie de transmisión mediata y tipo regenerativo, que participan de las ventajas de los Fränkl, pero permiten el paso simultáneo de fluidos múltiples incluso a diversas presiones. Son complicados de construcción, pero aún así parece que son más baratos que los Fränkl, por unidad de superficie.

3.3.2.3 La destilación

No es difícil separar el O_2 y el N_2 por destilación (rectificación); el primero hierve unos doce grados por encima del segundo, a la presión ordinaria (90 K frente a 78 K). La figura 3.5 expone la forma más inmediata que podría disponerse para la rectificación. En ella, la expansión del aire comprimido y enfriado por los gases salientes

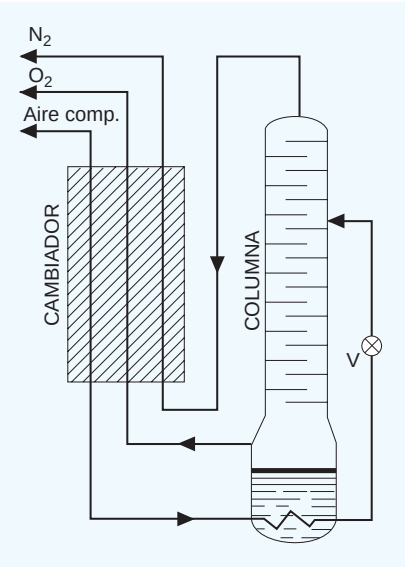


Figura 3.5 Esquema de la destilación sencilla, según LINDE.

en el cambiador se efectúa en la válvula después de enfriarlo con los líquidos del calderín de fondo (a los que el aire comprimido hace hervir), para alimentar la columna. La zona inferior (de agotamiento) puede funcionar normalmente, con lo que en el calderín se recogerá, en principio, un producto que será tan rico en componente menos volátil como lo permita el número de platos situados en la zona de agotamiento. En cambio, la zona superior de la columna no podrá trabajar, porque no tiene reflujo. Entonces caben dos posibilidades: o suprimirla, lo que significa que no se desea obtener más que O_2 y se acepta perder el gas de la parte superior (N_2 con un 7-9% de O_2, que es la composición de equilibrio según el diagrama *x-y*), o crear reflujo en la parte superior para poder rectificar el N_2. La primera solución conduce a la columna Linde sencilla; la segunda, a la doble columna Linde. Hay, no obstante, otros procedimientos.

El análisis termodinámico permite varias soluciones para crear el reflujo en la columna. Una, la más sencilla e inmediata, sería enfriar el vapor que a ella llega por debajo de los 78 K, pero el He o el H_2 líquidos, que podrían emplearse, resulta que se obtienen con el concurso del aire líquido (condensación en cascada), luego ésta no es solución viable.

La técnica más extendida es la de la "doble columna Linde", esquemáticamente representada en la figura 3.6. La columna inferior (en trazo más grueso) trabaja a 5 atm y la superior a 1 atm. Es, precisamente, esa diferencia de presiones la que permite disponer del reflujo, por el descenso que experimentan los puntos de ebullición al disminuir la presión. La doble columna trabaja así en situación de régimen.

El aire enfriado (por NH_3 a ebullición y por los gases obtenidos, N_2 y O_2) alcanza temperaturas de unos 150 K; llega así a la parte baja de la columna inferior, que trabaja a unas 5 atm, donde se enfría, aún más, al pasar por el serpentín sumergido en el calderín, en el que hay un líquido con un 40% de O_2 a ebullición (105 K); el calor

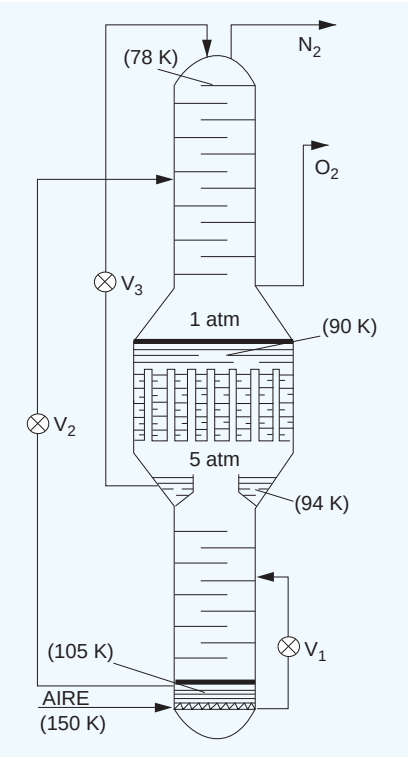


Figura 3.6 La doble columna Linde.

latente para esta ebullición lo suministra el aire a 150 K. Después de esta última refrigeración, se expansiona isentálpicamente el aire hasta 5 atm mediante la válvula V_1, con lo que por efecto J-T, se licúa en parte, y la mezcla líquido-vapor pasa a la columna inferior, donde se rectifica a 5 atm. El número de platos de la sección inferior es el suficiente para que llegue al calderín un líquido de la composición dicha. Este líquido, a 5 atm se expansiona a 1 atm a través de la válvula V_2, y se vierte la mezcla líquido-vapor como alimentación de la columna superior.

La sección superior de la columna inferior rectifica los vapores por ella ascendentes, y, si tiene el suficiente número de platos, se consigue que llegue a su cúspide un vapor que puede ser N_2 prácticamente puro. Este vapor saturado (a 5 atm) se condensa (94 K) gracias al calor que le roba el O_2 hirviente (a 1 atm) en el calderín de la columna superior (90 K). El N_2 condensado refluye, en parte, en la propia columna inferior, y el resto se envía a través de la válvula V_3 (expansión) hacia la cúspide de la columna superior, de donde escapa a la temperatura de saturación (78 K) y 1 atm la fracción vapor, como producto, y fluye hacia abajo la parte líquida, que será el "reflujo" de esta columna (N_2 puro).

La alimentación de la columna superior se rectifica en ésta, enriqueciéndose en N_2 hacia arriba y en O_2 hacia abajo. El oxígeno líquido prácticamente puro que se re-

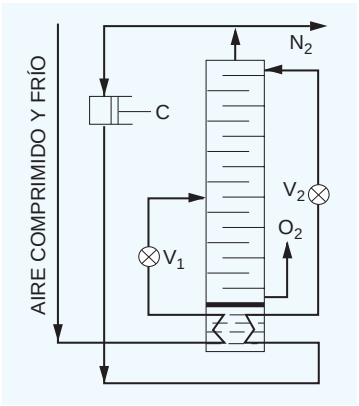


Figura 3.7 Reflujo por recompresión y expansión.

coge en el calderín hierve a expensas de sustraer el calor latente necesario al vapor de N_2 de la columna inferior, como se dijo antes.

La doble columna podría funcionar también con la parte inferior a 1 atm y la superior a vacío. Parece que la energía necesaria para el vacío resulta más cara que la combinación indicada.

Otra solución para crear el reflujo (figura 3.7) es tomar la cantidad necesaria de vapores de la parte superior (columna sencilla) y comprimirlos (*C*), refrigerarlos en el calderín, expansionarlos en V_2 y descargar la mezcla líquido-vapor en la cúspide. Esta es la "columna Linde sencilla con recompresión".

Es interesante utilizar el reflujo mínimo, porque entonces está más próximo al equilibrio el trabajo de la columna y, por tanto, más cerca de la reversibilidad (trabajo mínimo). La peculiaridad de muchos de los procedimientos patentados en los últimos años está en cómo eliminar el exceso de reflujo para ahorrar las pérdidas por irreversibilidad en la obtención de oxígeno barato y en gran cantidad.

Destilación según Claude. CLAUDE consigue el funcionamiento de las dos secciones de la columna de rectificación de diferente manera.

A la columna (figura 3.8) llegan dos corrientes de aire. Una (*A*) es la resultante de la expansión isentrópica hasta unas 5 atm, y procede del expansor de turbina o de cilindro-émbolo. La otra (*B*) debe su gran enfriamiento a la expansión isentálpica inmediata sufrida en V_1, también hasta 5 atm; la mezcla líquido-vapor se separa en la base de la columna, enriqueciéndose en O_2 la parte líquida que va al fondo, y concentrándose en N_2 la parte de vapor a medida que asciende a través del refrigerante *C*, de longitud suficiente para lograr este enriquecimiento por condensación fraccionada.

La fracción líquida del fondo se expande en V_2 y constituye la alimentación de la columna de rectificación propiamente dicha. La fracción nitrógeno se enfría en la columna superior y se expande en V_3 para constituir la mezcla líquido-vapor que suministra el N_2 gaseoso (producto) y el N_2 líquido (reflujo) en la cúspide de la columna. En el fondo de la columna rectificadora se recoge O_2 líquido, el cual roba en el cambiador *C* el calor latente que necesita para evaporarse y dar el O_2 producto, lo que

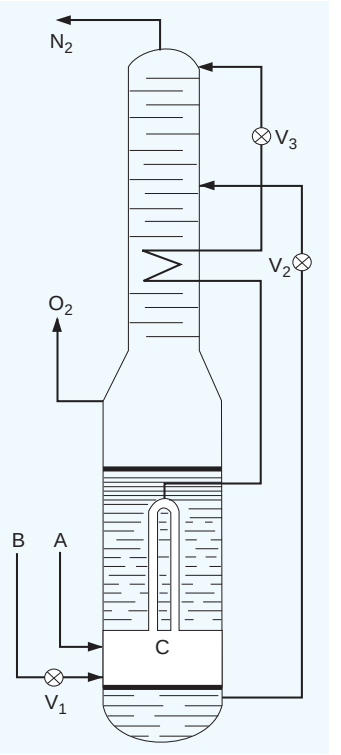


Figura 3.8 Esquema de destilación según CLAUDE.

supone enfriar y condensar diferencialmente la corriente rica en N_2 que viene por *C* y que se expandirá luego en V_3 para hacer el reflujo y el N_2 producto.

3.3.2.4 La compresión

Es de gran importancia el rendimiento de la compresión, pues toda la energía necesaria en la instalación procede de esta operación. El compresor, pues, suministra la energía que exige la producción de frío, la separación de las especies y las pérdidas caloríficas y mecánicas. Como es el régimen isotérmico el más favorable, se tiende a que el compresor trabaje lo más próximo a esta condición. Las grandes presiones imponen compresores de émbolo-cilindro, que son multifásicos y de coste elevado. Para presiones bajas (<10-15 atm) se pueden emplear turbocompresores, más económicos y de mayor rendimiento tanto en la compresión como en la expansión isentrópica.

3.3.3 Los productos obtenidos

El rendimiento y la pureza del O_2 y del N_2 dependen del sistema de separación adoptado (columna sencilla o doble), de la estructura de las columnas (número de

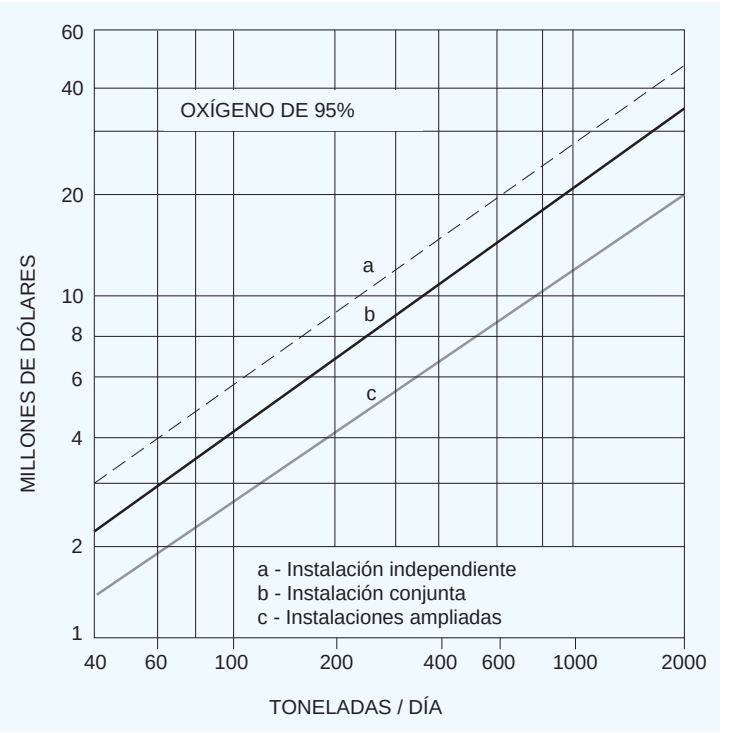


Figura 3.9 Función coste-capacidad para plantas de oxígeno de 95% (1992).

platos de cada sección y eficacia o rendimiento separador de los mismos), del empleo de regeneradores Fränkl o recuperadores tubulares y de las condiciones de trabajo. El coste de los productos guarda relación con todas estas variables.

Un factor importante del coste (un 40%) es el consumo energético del compresor, pues éste suministra toda la energía necesaria para la licuación y la separación, como se ha indicado; de ahí la importancia de evitar al máximo las pérdidas de carga de los flujos de la instalación. Otro factor que grava mucho el coste de los productos (un 50%, en términos generales) es la amortización y otros costes fijos de las instalaciones, que son una fracción del capital inmovilizado, y como la economía de inmovilizado por efecto de escala es muy apreciable (exponente de Williams ≈ 0,7), se comprende el apreciable ahorro que supone trabajar con instalaciones de gran producción (véase figura 3.9).

La máxima economía de producción va unida, pues, a la obtención de gases de no mucha pureza y en grandes cantidades. No es frecuente necesitar N_2 impuro, pues sus principales aplicaciones exigen gran calidad, como se verá en los capítulos correspondientes. En cambio, muchas aplicaciones del O_2, precisamente las de mayor tonelaje, no requieren en realidad elevada pureza de este producto. Así, la Siderurgia de minerales ácidos se conforma con aire enriquecido al 24-26% de O_2; la gasificación de carbones y la combustión incompleta de hidrocarburos, ciertas oxidaciones orgánicas e inorgáncias no tienen realmente tope de concentración defini-

do, sino que aceptan aquel que resulte más económico. Esto ha hecho nacer una *industria del oxígeno* que recibe la particular denominación de "oxígeno en tonelaje" (*tonnage oxygen*) u "oxígeno para combustión" que, como se ha dicho, se beneficia de la gran escala y de la simplificación que supone obtener oxígeno no puro, pues se pueden aprovechar las ventajas del regenerador Fränkl y prescindir de los numerosos contactos líquido-vapor impuestos cuando la destilación es muy aguda (líneas de operación y de equilibrio muy próximas, cosa que ocurre siempre en los vértices del diagrama de rectificación). Por eso, estas instalaciones pueden operar con presiones bajas (unas cinco atmósferas), lo que a su vez permite valerse de compresores y expansores tipo turbina, más baratos y de mejor rendimiento que los de cilindro. Con todo ello, el coste del O_2 de 98% resulta a menos de la mitad que el de 99,8% producido en las instalaciones clásicas. La ventaja es aún mayor, aunque no proporcional, si la concentración es más baja, por ejemplo, un 90%.

Aún en estos casos, se suele utilizar, no obstante, un doble circuito de aire; el de baja presión o principal está suplementado por otro de alta presión encargado de compensar las pérdidas de frío que experimenta la instalación a causa de las inevitables pérdidas por aislamiento calorífico (unas 2,5 kcal/m^3 en las grandes instalaciones), de las diferencias de temperatura en el extremo caliente de los cambiadores (unos 2 °C en los Fränkl), de los rozamientos en las expansiones y en las tuberías y del apartamiento de la condición isotérmica en la compresión. Todo esto conduce a cambios irreversibles de entropía que repercuten en el rendimiento.

Cuando se desea obtener O_2 líquido, el frío correspondiente al calor sensible y al latente del producto no se aprovecha en la instalación. Esta energía hay que aportarla como trabajo de compresión suplementario, por lo que el coste energético es mayor que cuando se obtiene O_2 gaseoso. El O_2 líquido se necesita hoy día para comburente de los "propergoles" (cohetes espaciales) y también se obtiene así en algunas instalaciones que han de expenderlo a otras factorías, pues presenta ciertas economías el transporte del gas licuado frente al comprimido, por el peso muerto de los recipientes y las altas presiones a que hay que comprimir el gas.

3.3.3.1 Los gases nobles e hidrocarburos contenidos en el aire

La presencia en el aire de gases nobles y otros productos distintos del H_2O y CO_2 citados, como los hidrocarburos, obliga a veces a ciertas variantes de operación en las instalaciones.

El 1% de argón (p. eb. = 87,5 K, *p* ordinaria) que tiene el aire puede salir de la columna de rectificación junto con el O_2 ó con el N_2, pero a costa de la pureza del que lo lleva. Si es con el N_2, éste no podrá ser de más del 98,7% de riqueza; si es con el O_2, no será de más del 95%. Al proyectar las columnas hay que tenerlo en cuenta; el proyectista ha de basarse entonces en el sistema ternario N_2-O_2-Ar y no en el binario N_2-O_2.

Cuando se quiere obtener argón como subproducto, la columna superior (Linde) se sangra a la altura del plato donde es máxima su concentración (un 10 %) y este vapor se rectifica separadamente en una columna auxiliar cuyas colas vuelven a la columna principal. El argón es el producto de cabeza. La figura 3.10 es un esquema del método ruso. El método americano es muy parecido; utiliza el N_2 producto de la doble columna para enfriar, antes de expansionarlo, al líquido que actúa de condensador de reflujo en la columna auxiliar. El argón obtenido es del 80 %; el 20% de oxí-

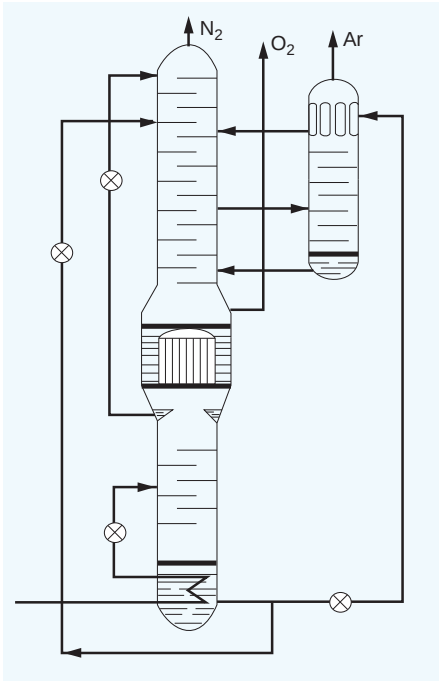


Figura 3.10 Obtención subsidiaria de argón.

geno que le acompaña se separa por medios químicos (formación de óxidos metálicos, combinación con H_2, etc.).

Igualmente, la rectificación separada del O_2 del calderín de la columna superior (Linde) permite obtener Kr (p. eb. = 122 K) y Xe (166 K), ambos menos volátiles que el O_2.

El He y el Ne (p. eb. 4 K y 27 K, respectivamente) son más volátiles que el N_2, por eso se pueden separar por rectificación independiente del nitrógeno líquido recogido en la parte superior de la columna inferior. Esta rectificación produce He + Ne con mucho N_2, y se elimina éste pasando los gases por Ca o Mg al rojo (nitruros). De la mezcla He + Ne se separan los componentes por adsorción selectiva con carbón activo.

El precio de los gases nobles ha bajado mucho en los últimos años. Más que los perfeccionamientos de la técnica ha influido en esta rebaja la considerablemente mayor escala de producción, consecuencia del más amplio empleo conseguido por estos productos, utilizados principalmente en iluminación y en electrónica.

La presencia de hidrocarburos en el aire (por ejemplo, C_2H_2 en las fábricas de cianamida cálcica en las que es materia prima el C_2Ca) hace que se vayan acumulando en el calderín del O_2 estos productos, con peligro de explosión. Para evitarlo, al O_2 se le hace pasar líquido, por un condensador auxiliar donde se evapora y deja como residuo C_2H_2 que se descarga por purga. El vapor de O_2 va luego a los cambiadores

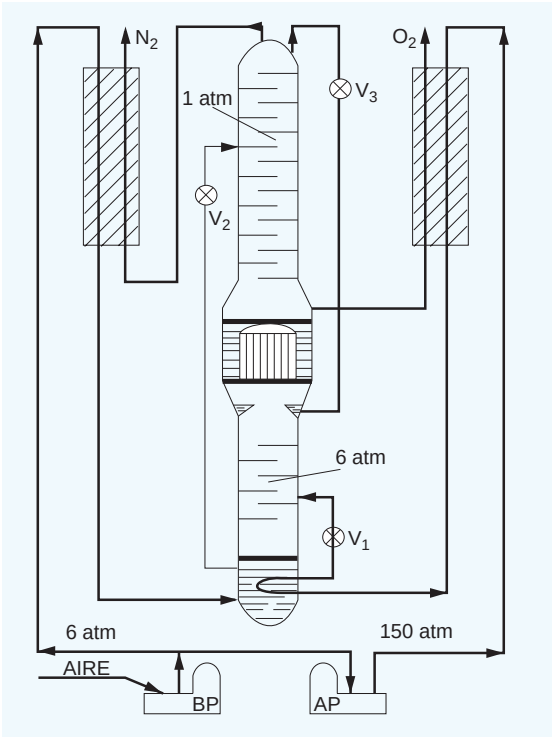


Figura 3.11 Sistema Linde con doble circuito de presión.

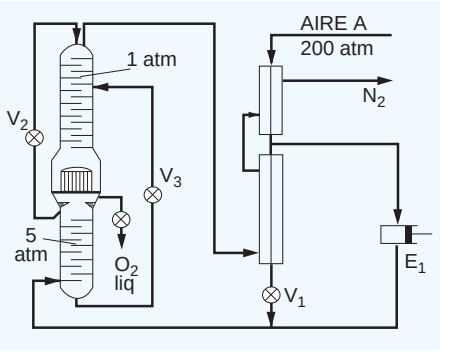


Figura 3.12 Instalación Linde con separación de oxígeno líquido.

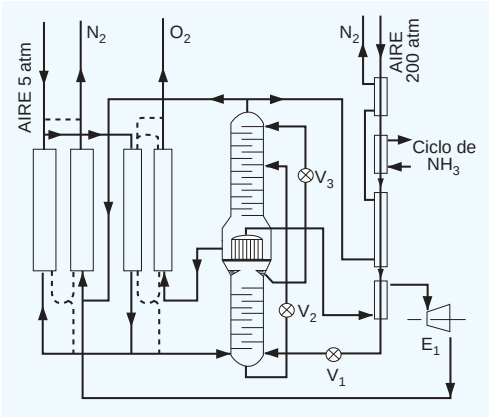


Figura 3.13 Instalación fundamental Linde-Fränkl, tipo I.

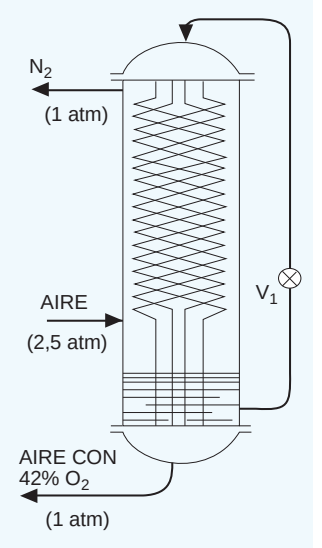


Figura 3.14 Evaporador desflemador.

de salida. También se separan los hidrocarburos adsorbiéndolos de la corriente líquida que va del calderín inferior a alimentar la columna superior (Linde) en una pequeña columna de carbón activo intercalada.

3.3.4 Instalaciones industriales

Las figuras 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14 ilustran sobre algunos tipos de instalaciones de esta industria.

La figura 3.11 corresponde al procedimiento Linde con doble circuito de presión (ambos independientes). El frío se produce en las expansiones isentálpicas en V_1, V_2 y V_3. Con recuperadores (tubulares) puede producir O_2 ó N_2 de alta concentración según se estructure la columna superior para que el argón salga por la parte superior o inferior. Para la corriente del producto elegido como no puro se puede sustituir el recuperador por un juego de regeneradores, y la fracción de aire correspondiente puede dejar de purificarse de CO_2 y H_2O. Se pueden emplear regeneradores en ambos lados, pero es a costa de perder rendimiento de producto puro, pues al cambiar las conexiones de los regeneradores, las primeras fracciones de producto puro no se pueden recoger por ir contaminadas con el aire remanente de la etapa anterior.

La instalación que se representa en la figura 3.12 permite separar O_2 líquido. El frío se produce en las expansiones isentálpicas V_1, V_2 y V_3, y en la isentrópica E_1. Es muy parecido este método al Claude, salvo el tipo de columna.

La figura 3.13 representa una instalación de "oxígeno de tonelaje" de 95%, con columna Linde, prerrefrigeración con NH_3 líquido, expansión isentrópica en E_1 e isentálpica en V_1, V_2 y V_3. Como la de la figura 3.11, utiliza dos circuitos de aire (alta y baja presión) independientes.

En América se utiliza mucho el procedimiento Kellog, que es una variante del Linde-Fränkl. En él, parte del aire comprimido a unas seis atmósferas va a la columna inferior y el resto se expande en turbinas de alto rendimiento y se envía a la columna superior en cantidad acomodada a las necesidades de la rectificación. Esto y el alto rendimiento de la expansión permiten eliminar el circuito de alta presión, y las dificultades de prescindir de éste se eliminan a su vez utilizando el cambiador tubular reversible, citado antes.

El proceso "Oxyton" (Air Liquide, S. A.) es otra variante del Linde-Fränkl. Utiliza una tercera columna de presión intermedia para mejorar la rectificación, con lo que se puede llevar a la turbina más cantidad de N_2. Tampoco se necesita circuito de A. P. Emplea regeneradores, pero con un circuito auxiliar de aire purificado y a 10 atm sólo para simplificar la purificación y no para producir frío.

El procedimiento "Rescol" (British Oxygen Co.) rompe los moldes tradicionales de la doble columna. Emplea una columna simple, a la presión atmosférica o poco más, y obtiene el reflujo comprimiendo a 5,5 atm parte del N_2 producto, enfriándolo y condensándolo en el hervidor antes de expansionarlo a 1 atm. El frío se produce expandiendo (turbina) la totalidad del aire comprimido a 2 atm y enfriado en regeneradores, antes de introducirlo en la columna.

También es muy sencillo el sistema Elliot, americano. Utiliza recuperadores, y difiere, además, del "Rescol" en que el aire se comprime sólo lo necesario para vencer las pérdidas de carga del circuito. El necesario complemento de la cantidad de frío se obtiene forzando la cantidad de N_2 producto que se expansiona en turbina desde 5,5 a 1 atm, usándose el resto para reflujo. El barrido del hielo y CO_2 de los cambiadores es muy original.

Queda poco margen para mejorar estos procedimientos. La separación propiamente dicha se efectúa ya muy próxima a la reversibilidad, por lo que no cabe otra mejora sustancial si no prescinde de la rectificación. Para el cambio de calor, los márgenes de perfec-

Tabla 3.3 Datos técnicos de las instalaciones Linde-Fränkl para oxígeno.

Características	Tipos			
	A	*B*	*C*	*D*
Aire aspirado, m^3/h	6700	13 700	26 650	52 900
Oxígeno producido, m^3/h				
De 99,5%, p = 5,8 atm	790	2185	4625	9500
De 98%, p = 5,6 atm	1000	2500	5000	10 000
De 90%, p = 5,3 atm	1210	2970	5880	11 700
Consumo de energía*				
O_2 de 99,5%	0,78	0,59	0,51	0,46
O_2 de 98%	0,61	0,51	0,47	0,43
O_2 de 90%	0,53	0,45	0,42	0,39
Agua de refrigeración (compresión) (m^3/h)	45	190	350	650

* Las cifras indican kWh N m^3 O_2 puro. El consumo teórico es de 0,234 kWh N m^3 O_2 puro, que incluye todo el gasto de energía, además de la compresión.

cionamiento son igualmente estrechísimos, y otro tanto cabe decir del rendimiento en la producción de frío en las turbinas modernas de flujo axil. Quizá el punto que ofrece más posibilidades de perfeccionamiento es la compresión.

La figura 3.14 representa el "evaporador en corrientes paralelas" o "desflemador", empleado para producir aire enriquecido al mínimo precio. El aire de alimentación, a muy baja presión y preenfriado por los gases producto, se termina de enfriar a medida que asciende en la columna, cayendo al fondo un líquido rico en O_2 y ascendiendo unos vapores cada vez más ricos en N_2. Estos vapores se expanden en una turbina (isentrópica) enfriándose y conduciéndose a los regeneradores de salida. El líquido del fondo se expande isentálpicamente en V_1 y va a la parte superior, desde donde desciende por el interior de los múltiples tubos para salir por la parte inferior como gas oxigenado (42% de O_2), después de haber ganado calor de la corriente rica en nitrógeno que asciende por la columna. La separación opera tan cerca de la reversibilidad —y se conforma con grados de separación tan pequeños— que es posible trabajar a presiones muy bajas (2,5 atm).

Para la obtención de aire enriquecido se ha propuesto también fabricar oxígeno de 80-90% y diluirlo con aire para producir gasde 30-40-50% de O_2. A favor de esta práctica está el que haya que trabajar con menos cantidad de aire a baja temperatura (menos costes de instalación), pero como se verá en la tabla 3.3 cuanto más baja es la concentración, los costes de energía por unidad de O_2 producido son tanto menores. El peso relativo de estos costes contrapuestos es el que ha de decidir en cada caso la técnica preferible.

Tabla 3.4 Elementos para calcular el coste de fabricación de O_2 de 95%. (Capacidad de la instalación 120 t/día. Procedimiento Elliot).

Elemento	Cantidad
Vapor de agua	10 t/h
Electricidad	105 kWh
Agua refrigeración	600 m^3/h
Mano de obra	2 hombres turno
Inmovilización	(véase figura 3.9)

3.3.5 Datos económicos

La tabla 3.3 ilustra sobre algunos datos técnico-económicos de estas instalaciones. Puede observarse cómo desciende el consumo de energía a medida que aumenta la capacidad de la instalación y disminuye la concentración del oxígeno.

3.3.6 La industria española de los gases del aire

En España se produjeron, en 1991, unos 280 millones m^3 de oxígeno de varias concentraciones, con gran predominio del producto puro. Su precio en botella es de 200 ptas/m^3 (puro).

La producción de argón es de 9 millones m^3/año y el precio de venta depende de las cantidades consumidas y de la pureza requerida, y oscila entre 1120-5500 ptas/m^3.

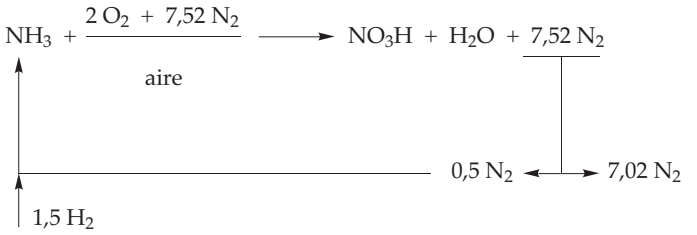
De N_2 salen al mercado 200 millones m^3/año; la producción para consumo directo por las propias fábricas de amoníaco, cianamida, etc., es mucho mayor.

3.4 SEPARACIÓN DE LOS GASES DEL AIRE POR VÍA QUÍMICA

Se trata, en este caso, de hacer reaccionar uno de los gases del aire para fijarlo en forma de combinación y que quede así separado del otro.

De los componentes principales, el más fácil de aislar es el N_2, ya que el O_2 tiene mucha más reactividad. Para evitar consumo excesivo de reactivo, este procedimiento puede tomarse en consideración cuando se consume el O_2 del aire en la producción de una sustancia útil, pues sólo entonces es posible un precio bajo para el N_2 subproducto. Se verá seguidamente algún ejemplo.

a) Como se tratará en el capítulo correspondiente, el NO_3H se obtiene industrialmente por oxidación con aire (o aire enriquecido) del NH_3. A su vez, para obtener el NH_3 se parte de H_2 y N_2. Esto permite cerrar un circuito de aprovechamiento, así:



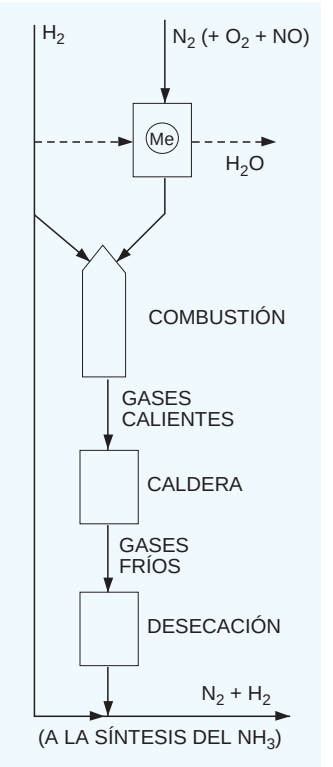


Figura 3.15 Esquema del aprovechamiento del N_2 residual de la fabricación de NO_3H.

La mayor parte del N_2 del aire utilizado en la oxidación del amoníaco —un 93%— queda sobrante, y como no es fácil que este exceso encuentre aplicación o venta, se comprende que es compatible con esta recuperación el empleo de aire enriquecido para oxidar el NH_3, aparte otras ventajas. Ocurre, sin embargo, que en la realidad los gases de la oxidación del NH_3 y absorción del NO_3H llevan un 4% de O_2, y para eliminarlo de los gases de síntesis del NH_3, donde sería perjudicial, habría que combinarlo con un exceso de H_2; el O_2 presente en los 0,5 moles de N_2 serán 0,02 moles, que necesitarán 0,04 moles de H_2 como suplemento de los 1,5 moles de H_2 de síntesis, por lo que su preparación se beneficia de la economía de escala de la fabricación principal. Sólo así es posible esta forma de aprovechamiento del nitrógeno residual del taller de nítrico. Además del O_2, otra impureza de los gases en cuestión son los óxidos de nitrógeno. Estos se eliminan pasando los gases por un lecho de metal que los descompone: $NO + Me \longrightarrow MeO + N_2$. El lecho de metal se regenera de vez en cuando reduciéndole con H_2. La figura 3.15 representa un esquema del procedimiento.

b) Los altos hornos descargan por su parte superior un gas (gas de alto horno, gas de tragante) que contiene casi un 30% de CO, un 60% de N_2 y el resto es CO_2 y H_2, aparte polvo, hidrocarburos (CH_4) y vapor de agua. La "conversión" catalítica del

CO de esta mezcla gaseosa ($CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$) y posterior eliminación del CO_2 produce un gas con una composición bruta $H_2/N_2 = 20/60 = 1/3$. Para reforzar la proporción de H_2, que para la síntesis de NH_3 debe ser de 3/1, se suplementa la mezcla convertida con "gas de batería", subproducto también de la siderúrgica. El gas de batería resulta junto con el alquitrán al pirogenar la hulla para obtener el coque reductor del mineral de hierro en el alto horno.

c) Como se verá en el capítulo correspondiente, la gasificación del carbón se lleva a cabo con vapor de agua y O_2, y se obtiene una mezcla gaseosa llamada "gas de síntesis", formada por CO y H_2:

$$3\,C + H_2O + O_2 \longrightarrow 3\,CO + H_2$$

El CO de la mezcla puede convertirse, catalíticamente, con más vapor de agua, en CO_2 y H_2:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Y si se absorbe —por ejemplo, con agua a presión— el CO_2, el resultado final es gas H_2 puro. Es fácil ver que si en vez de O_2 se emplea aire en la gasificación, el gas final puede estar constituido por N_2 y H_2; y si se han adoptado las relaciones adecuadas, la proporción entre estos gases puede ser la correspondiente a la impuesta por la estequiometría para la síntesis del NH_3.

Del aire se puede obtener O_2 por vía química mediante el clásico método de Brin, que utiliza BaO, o con ciertos complejos de cobalto registrados más recientemente. El BaO a temperatura relativamente baja absorbe O_2 de una corriente de aire y se transforma en BaO_2; al elevar la temperatura, éste se descompone en O_2 y BaO, que se reutiliza. Las diferencias de temperatura son tales que el O_2 resulta caro por el consumo de combustible. De ahí que estos procedimientos no tengan aplicación más que ocasionalmente y en pequeña escala, por ejemplo, para suministros de oxígeno medicinal.

3.5 COMBINACIÓN QUÍMICA DE LOS GASES DEL AIRE

Desde los primeros años de este siglo se viene intentando la combinación del O_2 y del N_2 del aire como medio para obtener NO_3H:

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO - 43\,200\ \text{kcal/mol}\ N_2$$

El NO se oxida luego a NO_2 y éste se transforma en NO_3H (o nitratos) por reacción con agua (o con bases). Pero la reacción principal es todavía un problema. Desde el punto de vista del equilibrio, los valores de K_c [que pueden calcularse con la expresión dada al efecto por NERNST: $\log K_c = (-8532/T) + 1088$] varían con la tempe-ratura, repercutiendo esto en la síntesis, como expresa la tabla 3.5. Estos resultados indican ya una grave dificultad, cual es la necesidad de aportar mucho calor y a muy altas temperaturas para conseguir rendimientos apreciables.

Desde el punto de vista cinético aparece otra dificultad que se suma a la anterior para acentuar los inconvenientes, y es que en todo el intervalo de temperaturas, no muy asequibles industrialmente, la velocidad de formación del NO es menor que la de descomposición. La tabla 3.6 ilustra este extremo.

Tabla 3.5 Relación entre la temperatura y la concentración de NO.

T (K)	Porcentaje de NO en el gas
1500	0,1
2202	1,0
2571	2,0
4381	10,0

Tabla 3.6 Datos cinéticos de la reacción $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO$.

T (K)	Duración de la formación del NO correspondiente a la mitad del equilibrio	Duración de la descomposición de la mitad del NO de equilibrio
1000	81 años	32 horas
1500	30 horas	3 minutos
1900	2 minutos	1 segundo
2500	10^{-2} segundos	$0{,}3 \cdot 10^{-9}$ segundos
2900	$0{,}35 \cdot 10^{-4}$ segundos	$0{,}2 \cdot 10^{-6}$ segundos

En consecuencia, la realización práctica de la reacción implica hacer pasar el aire por un foco de calor a muy alta temperatura para obtener un equilibrio favorable, e inmediatamente llevar los gases a una zona de enfriamiento (por debajo de los 1000 K) para que no se descomponga el NO formado.

Como foco de calor se utilizó en tiempos *el arco eléctrico* (hornos de Birkeland y Eide, de Pauling, de Mosciki, de Schönherr; esta variedad indica el interés del problema), pero ninguno funciona actualmente por el elevado consumo de energía eléctrica implícito, cuyo rendimiento no pasa del 3%, y por los elevados costes de conservación debidos al gran desgaste que experimentaban los hornos (especialmente los electrodos) a tan altas temperaturas. Además, como método de fijación del nitrógeno atmosférico, que es a fin de cuentas de lo que se trata, se perfeccionó e impuso por las mismas fechas la síntesis directa del NH_3, que hoy sigue siendo el mejor método de fijación.

Modernamente parece resucitar esta técnica, pero con foco de *calor químico* y no eléctrico. Por ejemplo, el llamado horno Wisconsin, representado esquemáticamente en la figura 3.16, opera por el sistema de *regeneración*. En el espacio por encima del lecho I (de refractario magnesiano especialmente resistente al choque térmico) se quema un gas combustible, gas de agua o gas natural, por ejemplo, con exceso de aire o aire enriquecido, a unos 2300 °C. El gas incandescente toca inmediatamente con el lecho, que está relativamente frío, y enfriado sale hacia el taller de absorción del NO. Las altas temperaturas necesarias en la combustión se consiguen precalentado en aire con el relleno del lecho gemelo (II en la figura). A los pocos instantes, cuando la temperatura del lecho I sube y la del II baja, el distribuidor de la entrada

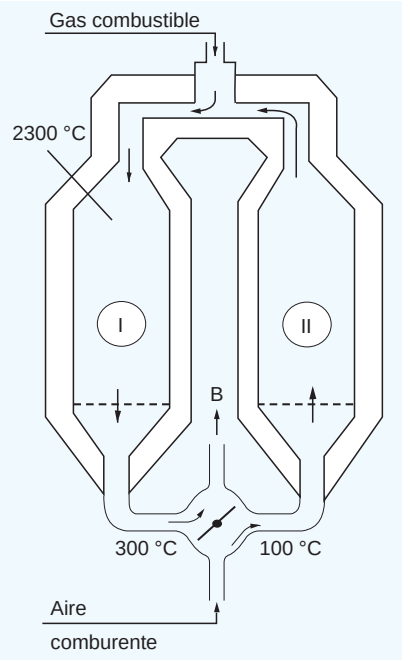


Figura 3.16 Esquema del horno Wisconsin para producir NO por combustión del aire.

y salida del aire invierte automáticamente los flujos, con lo que la combustión se efectúa en el lecho II, cuyo relleno se ha refrigerado en el ciclo anterior, y el aire se precalienta con el calor almacenado en el relleno del lecho I. Los gases llevan un 2% de NO y se benefician igual que los producidos por combustión catalítica del NH_3, como se verá en su momento.

Todavía más recientemente se ha intentado provocar la formación del NO aportando la energía necesaria *por vía radiante*. HARTECK y DONDES han sometido el aire comprimido a 10 atm y calentado a 200 °C a la radiación del U-235 (rayos γ, β y fragmentos de fisión), con lo que se obtiene un rendimiento en energía del 50%, aproximadamente. Con 1 mol de U-235 enriquecido al 20%, se puede obtener NO suficiente para producir 258 t de NO_3H, que valen 1,6 veces más. El procedimiento no parece haber sido industrializado todavía.

En Estados Unidos se ha investigado sobre el aprovechamiento químico del N_2 y O_2 del aire, por la compañía Westinghouse. (Véase figura 3.17.) La idea consiste en quemar combustibles a temperaturas de unos 2500 °C con adiciones pequeñísimas de Na para tener llamas muy ionizadas ("plasma"). Esto exige precalentar el aire. El plasma se expande a gran velocidad a través de un campo magnético, que al ser "cortadas" sus líneas de fuerza por los iones genera, en un devanado arrollado al imán, una corriente continua (efecto MHD). El plasma parcialmente enfriado —pierde la

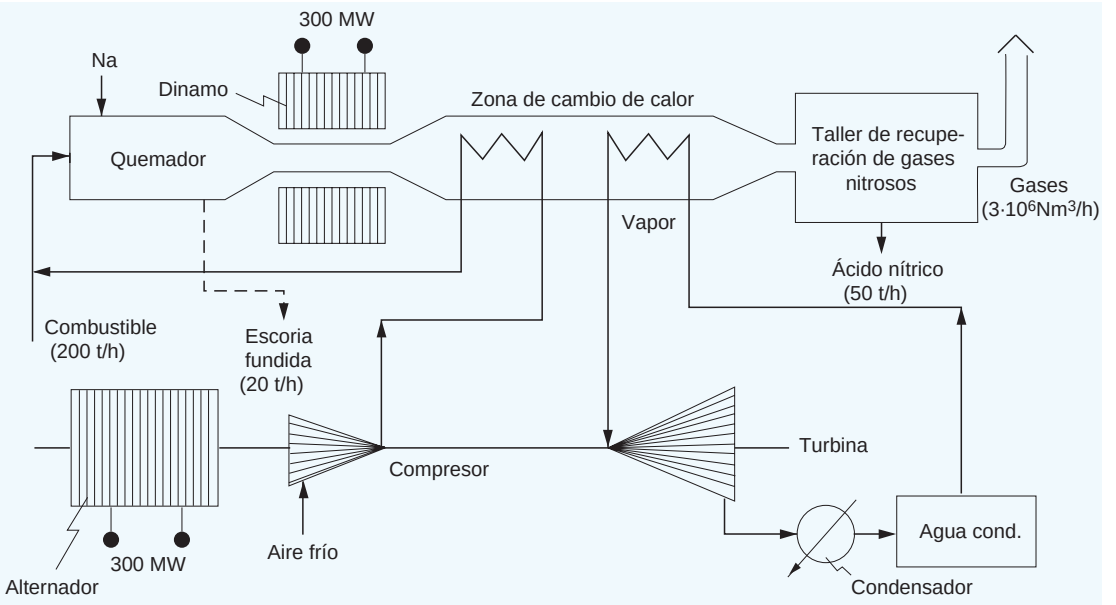


Figura 3.17 Obtención de NO_3H como subproducto de la producción de energía eléctrica por efecto MHD (magnetohidro-dinámico).

energía calorífica correspondiente a la eléctrica engendrada— pasa primero por un serpentín alimentado con aire, precalentándose éste para la combustión. El calor residual de los plasmas se aprovecha para generar vapor, que se descarga sobre una turbina capaz de mover el compresor del aire de combustión y aún sobra energía para producir electricidad en un alternador dispuesto coaxilmente, casi en igual cantidad que de corriente continua.

Por las condiciones de trabajo, los gases son ricos en NO, que se aprovecha conviertiéndolo en NO_3H.

> De esta forma resultan invertidos los términos del problema de la fijación del N_2 como NO_3H: ¡No sólo no se gasta energía para ello, sino que el NO_3H resultaría un subproducto de la obtención de electricidad! Acaso esto llegue a ser una revolución en la química industrial del nitrógeno y sus productos.

3.6 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

El aire es alimento fundamental de los seres vivos; el hombre respira por día unos veinte metros cúbicos, es decir, casi 25 kilogramos, mientras en el mismo periodo precisa menos de la décima parte de alimentos sólidos y líquidos. Se comprende que toda alteración en la pureza del aire repercuta en la salud o el bienestar de los seres vivos. Esa alteración es la *contaminación* o estado contaminado del aire ambiental.

Se considera, en general, como contaminación cualquier modificación en la composición del aire puro; otras veces, la definición se basa en la nocividad de las sustancias modificadoras de esta composición sobre el hombre, los animales o las plantas.

Las alteraciones en la composición del aire tienen dos orígenes:

Natural, debida a causas muy diversas, como vientos, fuegos, nieblas, meteoritos, polen, vida animal, etc.; es inevitable y la Naturaleza le hace frente por sí misma restableciendo el equilibrio cuando ha sido perturbado.

Las nieblas marinas aportan a la atmósfera ClNa, Cl_2Mg, Cl_2Ca y BrK en forma de aerosoles; en alguna región costera, las lluvias depositan sobre el suelo ~30 g de sal/m^2 · año (el 70% es ClNa). Unos 3 millones de toneladas de polvo/año llegan a la atmósfera como meteoritos. La población mundial emite en la respiración 1500 millones de m^3 CO_2/día y 4 millones de m^3 de líquido/día por las vías respiratorias y sudoríparas. Estos datos dan idea de la importancia de la contaminación natural.

Artificial, provocada por los procesos de combustión, la industria, el tránsito y otras actividades del hombre. Esto da lugar a que el aire de las ciudades y de los centros industriales esté cada vez más contaminado por acumulación de humos, polvos y gases. "La civilización moderna es tóxica".

En la ciudad de Los Ángeles, la de más intenso tránsito de automóviles, se envían a la atmósfera 50 t/día de partículas finas (sílice, bitumen, caucho, etc.). La emisión mundial de polvo por las fábricas de cemento es superior a 80 000 t/año, valor mínimo que se emitiría si en todas ellas se respetaran los límites anticontaminantes fijados en Estados Unidos, que son 0,13 kg/t de M. P.; si no se montaran instalaciones de despolvado de gases emitirían 10 kg de polvo/t de M. P. Si se recuperara sólo el 50% del SO_2 que se envía a la atmósfera, principalmente por combustiones, quedaría cubierto el consumo mundial de azufre en todas sus formas. Una central térmica de carbón, de 1000 MW, puede emitir hasta 400 t SO_2 día, que equivalen a unas 600 t SO_4H_2.

A medida que crece la población y la industrialización, la Naturaleza puede, cada vez menos, hacer frente a tan intensas agresiones. Si las cosas no cambian se podría llegar a situaciones irreversibles. Aparte otras medidas posibles, desde el punto de vista tecnológico parece imponerse una revisión general de las técnicas existentes, pues al entrar en juego el factor ecológico no puede darse por concluso el estudio para la implantación de ninguna práctica fabril que no tenga en cuenta la inocuidad de los residuos concomitantes. Esta imposición —que cada día irá adquiriendo mayor presión— y la necesidad de ahorrar materias primas y de sustituir algunas por otras más abundantes, así como elevar el grado de utilización de ellas y de los productos, condicionará cada vez más a la investigación científica y técnica y hasta a las leyes económicas. De momento, la realidad parece demostrar que la teoría del consumo progresivo no puede mantenerse, tanto por el empobrecimiento del Planeta en materias primas como por los efectos ecológicos de la acumulación de residuos que la Naturaleza no puede digerir al ritmo creciente que se ve obligada a recibirlos. Se ha hablado ya de "crecimiento cero" para los países de más alto grado de evolución económica. Hoy prevalece el concepto de "desarrollo sostenido". En el capítulo 1 se han tratado estos extremos.

3.6.1 Naturaleza y clasificación de los contaminantes del aire

Atendiendo a su *origen*, los contaminantes se pueden clasificar en primarios y secundarios. Los primarios son emitidos al aire desde algún foco emisor a nivel de la Tierra; los secundarios se forman en la propia atmósfera por reacción entre contaminantes, o entre contaminante y un componente normal de la atmósfera.

Atendiendo a su *naturaleza*, se pueden clasificar en físicos y químicos. Se consideran contaminantes físicos: el ruido, las vibraciones, las tensiones térmicas y las radiaciones. Por su parte, los contaminantes químicos pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos, dentro de estos últimos se agrupan los vapores.

a) Los sólidos incluyen:

- Polvo de las ciudades: constituido por sílice, bitumen, caucho, materias inorgánicas en general, materias orgánicas de origen biológico (polen, virus, bacterias, hongos, etc.)
- Polvo industrial: procedente de focos muy localizados, como fábricas de cemento, siderurgias, instalaciones mineras, etc. Se trara, en general, de sales, óxidos y polvo metálico.
- Humos: asfálticos, hidrocarburos policíclicos y productos de la combustión incompleta.

b) Los líquidos están constituidos por aceites minerales, ácidos (sulfúrico, nítrico, clorhídrico, fluorhídrico, etc.)

c) Los gases se clasifican en función de su elemento característico y están constituidos por:

- Compuestos del carbono: monóxido de carbono, anhídrido carbónico, metano, otros hidrocarburos, etc.
- Compuestos del azufre: anhídrido sulfuroso, anhídrido sulfúrico y ácido sulfhídrico, etc.
- Compuestos halogenados: cloro, ácido fluorhídrico, freones, etc.
- Compuestos del oxígeno: aldehídos, ozono, etc.

Los vapores están constituidos por: alcoholes, aldehídos, cetonas, derivados halogenados, ésteres, hidrocarburos y mercurio.

3.6.1.1 Fuentes contaminantes industriales y la combustión como foco de contaminación atmosférica

Las fuentes contaminantes se pueden clasificar en fuentes energéticas y fuentes productoras de bienes materiales. Las energéticas se clasifican en fijas —producción de energía eléctrica y calorífica—, y móviles —producción de energía mecánica, que engloba los transportes—.

La combustión es la causa común de las emisiones a la atmósfera en este primer grupo. Los contaminantes producidos son combustible no quemado (hidrocarburos), combustible parcialmente quemado (monóxido de carbono y partículas sólidas), impurezas del combustible quemadas o no quemadas (anhídrido sulfuroso, cenizas, plomo) y productos de la reacción del comburente (óxidos de nitrógeno).

En efecto, la mayor proporción de energía primaria se obtiene por combustión de los combustibles fósiles: carbón, petróleo y gas natural, lanzándose a la atmósfera CO_2, CO, SO_2, SO_3, NO_X, cenizas, átomos, radicales libres, etc.

Un kg de carbón con 4% de S produce 15 m^3 de gases de combustión compuestos por (porcentaje en volumen): $SO_2 = 0{,}2$; $CO_2 = 9$; $H_2O = 5$; $N_2 = 77$; $O_2 = 8$; y cantidades variables de CO.

Los átomos y radicales libres aparecen en cantidades no significativas, pero tienen efectos notables sobre las especies intermedias y finales que se producen en la llama. Las moléculas de CO, H_2 y CH_2O, y los átomos y iones H, O y OH, entre otros, aumentan su concentración en la llama hasta el 1% en volumen; la recombinación, junto con la conversión de CO a CO_2 aportan el 50% del calor generado en la combustión.

Óxidos de carbono. El CO y el CO_2 se desprenden en grandes cantidades, fundamentalmente el último, aunque, en principio, el CO no debería escapar en llamas que tienen O_2 en exceso. La razón está en la cinética de las reacciones de combustión; en una primera etapa, el carbono se quema a CO, para, a continuación, pasar a CO_2, según:

$$CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H \qquad [1]$$

reacción muy rápida, mientras que la oxidación directa con O_2:

$$CO + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + O \qquad [2]$$

es relativamente lenta y de menor importancia en llamas que contienen hidrocarburos y agua, con concentraciones importantes de OH, que controla la conversión de CO a CO_2 según la ecuación [1].

La formación de OH tiene lugar por las reacciones siguientes:

$$H + H_2O \rightleftharpoons OH + H_2 \qquad [3]$$

$$H + O_2 \rightleftharpoons OH + O \qquad [4]$$

muy rápidas, pero con una energía de activación muy alta, por lo que su constante de velocidad decrece rápidamente con la temperatura. De la tabla 3.7 se deduce que la oxidación de CO a CO_2 queda prácticamente congelada por disminución de K_3 con la temperatura.

Óxidos de nitrógeno. La aparición de estos compuestos en el aire caliente tiene su origen en las reacciones:

$$O + N_2 \rightleftharpoons NO + N \qquad [5]$$

$$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O \qquad [6]$$

contribuyendo, aunque en menor grado, las reacciones:

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons N_2O + O \qquad [7]$$

$$N_2O + O \rightleftharpoons 2\,NO \qquad [8]$$

Tabla 3.7 Constantes de velocidad y temperatura para las reacciones [1] y [3].

Temperatura (K)	Relación de constantes de velocidad, K_1/K_3
1500	1
1000	30
800	300

Considerando las reacciones [5] y [6], que son las principales, la [5] tiene un valor de la energía de activación alto, por lo que a bajas temperaturas no se forma NO en cantidades apreciables. Por otra parte, la concentración de O controla esta reacción, razón por la que es frenada por la [6] que depende también fuertemente de la temperatura. Gracias a la reacción [6], el contenido en NO en los gases de combustión nunca llega a los valores de equilibrio (3000 ppm), manteniéndose en unas 50 ppm.

Resumiendo interesarían temperaturas bajas en la llama para evitar la formación de NO utilizando mezclas ricas en combustible; pero esto conduciría a contenidos altos en CO, por lo que el camino más interesante y hacia donde se orientan las investigaciones actuales está en operar en condiciones de mínima emisión de CO y eliminar de los gases el NO, en lugar de evitar su formación.

Óxidos de azufre. De los óxidos de azufre, son el SO_2 y SO_3 los únicos que aparecen en cantidad significativa. El SO es importante, cinéticamente, en la oxidación de compuestos que contienen azufre; en condiciones favorables también aparece el S_2O. Pero estas dos especies tienen gran reactividad y al ser inestables a la temperatura ambiente no se detectan en los humos de chimenea. Los que aparecen, fundamentalmente, son SO_2 y SO_3; su equilibrio

$$SO_2 + 1/2\, O_2 \rightleftharpoons SO_3$$

favorece la formación de SO_2 a altas temperaturas y de SO_3 a bajas.

Se ha comprobado que la concentración de SO_3 en las llamas es superior a la de equilibrio, mientras que en los gases de chimenea es inferior. Esta divergencia puede explicarse por vía cinética, como para los óxidos de carbono y nitrógeno, pues en la evolución del azufre en la llama intervienen átomos y iones. A partir de las constantes de velocidad de reacción, puede calcularse que el contenido máximo de SO_3 ha de estar entre 1 y 5% de la concentración de SO_2, que es el orden de magnitud efectivamente encontrado en distintos gases de chimenea.

A temperaturas algo inferiores a las de la llama, comienza a ser significativa la reacción:

$$SO_3 + CO \longrightarrow SO_2 + CO_2 \qquad [9]$$

Dentro de las fuentes *no energéticas* o productoras de bienes materiales, caben citar las emisiones de las industrias petroquímica, siderometalúrgica, de la construccion, química, pastero-papelera, farmacéutica y de la alimentación. Los contaminantes emitidos son específicos.

3.6.1.2 La industria química como foco de contaminación de la atmósfera

Es en esta industria, más que en cualquier otra, donde se encuentra una gran variedad de problemas específicos. En realidad, los vertidos contaminantes se deben al insuficiente rendimiento económico de la recuperación de los productos intermedios y/o finales. La "ley general de los beneficios marginales decrecientes" determina los límites a partir de los cuales la conversión o retención deja de ser interesante, económicamente.

Si no se adoptan precauciones especiales, con la producción de SO_4H_2 se lanzan a la atmósfera 4000 m^3 N de gas/tonelada de ácido monohidrato, con no menos de 0,2% de $SO_2 + SO_3$ (en volumen). Esto significa que, en España, esta industria podría enviar a la atmósfera un mínimo de 20 000 t SO_2, equivalentes a 30 000 t SO_4H_2. Estos óxidos de azufre son restos que no siempre se pueden retener, transfiriéndose a la comunidad los costes sociales correspondientes.

En la industria de los fertilizantes, la contaminación debida a los abonos nitrogenados se centra en la provocada por los gases nitrosos residuales de la síntesis del NO_3H. En el caso de los superfosfatos, una fábrica de alta capacidad de producción puede emitir hasta 1,6 kg de F_2/h en forma de HF y F_6SiH_2. Las fábricas pasteras (papel) son típicas en contaminación potencial por gases con olores desagradables; con el método al sulfato se pueden emitir, por tonelada de pasta seca, unos tres kilogramos de SH_2, cuatro kilogramos de metilmercaptano y tres kilogramos de sulfuro de dimetilo.

3.6.2 Efectos de la contaminación atmosférica

La atmósfera es una mezcla altamente heterogénea y dinámica, en la que transcurren gran número de reacciones químicas. La presencia de contaminantes convierte en más complejo el sistema, produciéndose alteraciones con efectos retardados o sinérgicos que se traducen en cinco grandes problemas macroecológicos.

1 Efecto invernadero.
2 Efectos de las lluvias ácidas.
3 Efecto de las reacciones fotoquímicas.
4 Destrucción de la capa de ozono.
5 Efectos tóxicos en los seres vivos.

3.6.2.1 Efecto invernadero

Se conoce como efecto invernadero al aumento de la temperatura media de la Tierra debido al incremento de la concentración de CO_2 en la atmósfera procedente de las combustiones, por la creciente demanda energética. En la tabla 3.8 se presenta su evolución y los valores estimados si continúa la tendencia actual. Se indica también el aumento que llegaría a experimentar el nivel del mar por la subida de la temperatura media de la Tierra, que provocaría la fusión de la capa de hielo del casquete polar ártico, Groenlandia, etc.

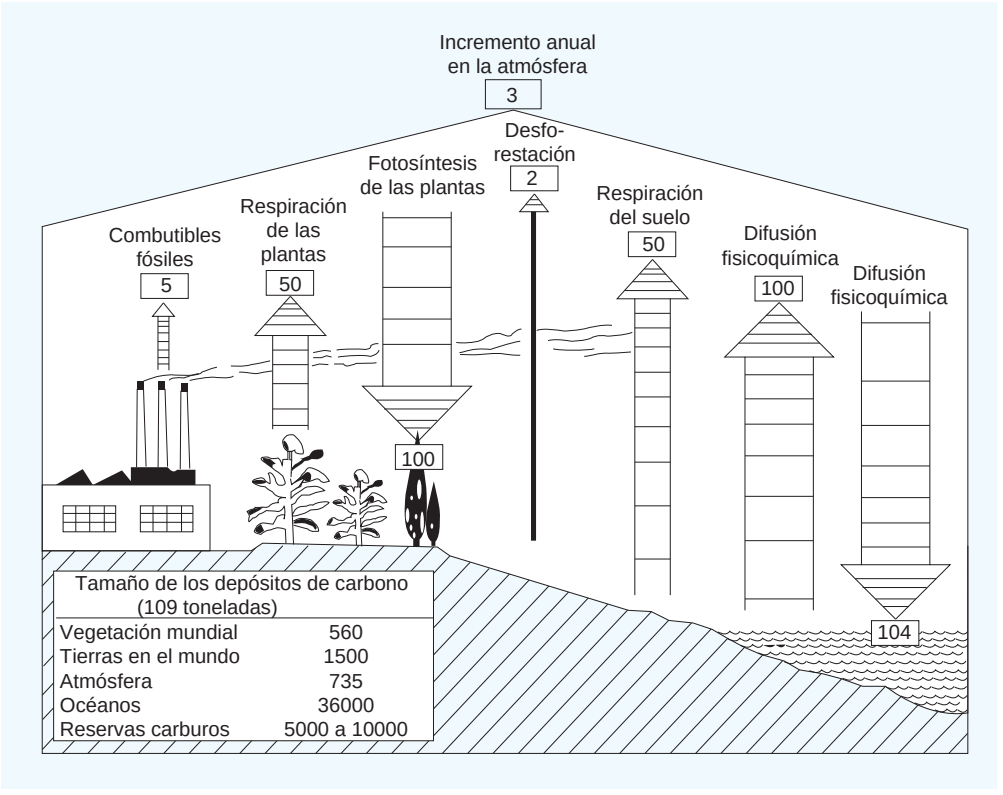
El CO_2, así como el vapor de agua, deja pasar la radiación solar que calienta la Tierra, pero absorbe la radiación infrarroja que ésta emite para enfriarse, y la refleja, apareciendo en el balance energético del sistema un término acumulativo que da lugar al calentamiento. El efecto es igual al que producen los tejados de vidrio en un invernadero, y de ahí su nombre.

Tabla 3.8 Evolución del contenido en CO_2 de la atmósfera, con el tiempo y su efecto sobre la temperatura media de la Tierra (Plass).

Año	CO_2 (ppm)	ΔT media de la Tierra (°C)	Aumento del nivel del mar (m)
1850	295	0,00	0,00
1900	297	0,02	0,00
1950	308	0,10	0,00
2000	350	0,46	0,25
2070	750(?)	7,00	7,00

Aparte el aumento del nivel del mar, el efecto invernadero puede afectar negativamente a la disponibilidad mundial de alimentos y producir mayores desequilibrios climáticos, desertización de grandes regiones, etc.

A continuación se presenta el ciclo del carbono en la atmósfera.



El esquema recoge el equilibrio del CO_2 en la atmósfera. La fotosíntesis continental elimina, anualmente, unos 100 000 millones de toneladas de carbono de la atmósfera en forma de dióxido. La respiración vegetal y el suelo devuelven, cada uno, unos 50 000 millones de toneladas. La combustión de carburantes fósiles y la desforestación lanzan a la atmósfera 2000 y 5000 millones de toneladas, respectivamente. Los procesos fisicoquímicos que se desarrollan en la superficie del mar liberan a la atmósfera unos 100 000 millones de toneladas y absorben 104 000 millones. La ganancia atmosférica neta se cifra en unos 3000 millones de toneladas anuales. En el esquema se recoge, y también las reservas de combustibles fósiles con las que se cuenta.

3.6.2.2 Lluvias ácidas

El dióxido de azufre se produce, sobre todo, en la combustión de combustibles fósiles que contienen azufre en su composición. La mitad de la emisión anual de SO_2 procede de las centrales eléctricas y la segunda contribución más importante es la de los procesos industriales en los que tiene lugar la tostación de sulfuros.

El SO_2 se oxida en la atmósfera dando SO_3 fundamentalmente por dos mecanismos: uno **heterogéneo**, que tiene lugar en presencia de polvo y humedades elevadas, y otro **homogéneo** que se verifica en ausencia de humedad. Ambas reacciones están catalizadas por contaminantes de la atmósfera.

En presencia de agua, el SO_3 reacciona formando SO_4H_2 provocando la acidez de las precipitaciones de lluvia y nieve, las hoy temidas **lluvias ácidas**. El NO_3H formado por oxidación e hidratación del NO_2 también participa en este fenómeno.

Tanto el SO_2 como el SO_3 irritan fuertemente el aparato respiratorio, afectando especialmente a las personas con problemas respiratorios.

El SO_4H_2 daña los materiales de construcción, corroe el hierro y destruye el tejido pulmonar. Las lluvias ácidas disminuyen el pH de lagos y ríos, provocando la alteración de la vida en los mismos, y ocasionan daños a las cosechas.

3.6.2.3 Efectos de las reacciones fotoquímicas

La contaminación fotoquímica se origina por la disociación fotolítica del NO_2 que es la etapa inicial de una serie de reacciones en cadena que acaba con la formación de compuestos peroxídicos muy oxidantes. En este fenómeno intervienen los hidrocarburos emitidos a la atmósfera por el tráfico rodado y es necesaria una fuerte radiación solar.

El ciclo completo comenzaría a primeras horas de la mañana con la emisión de NO de los gases de escape de los vehículos y de las chimeneas. Por enfriamiento de los gases tiene lugar la oxidación del NO. Comienza a incrementarse pues la concentración medioambiental de NO_2. En presencia de luz solar, el NO_2 se disocia dando oxígeno atómico muy reactivo que reacciona con el oxígeno del aire dando ozono.

El ozono reacciona con los hidrocarburos dando aldehídos, compuestos oxigenados con radicales libres. Los radicales libres terminan formando los peroxiacetilnitratos.

La serie de reacciones, muy compleja, se presenta esquemáticamente a continuación.
Reacciones de iniciación:

$$NO_2 \dashrightarrow NO + O^{\bullet}$$
$$O^{\bullet} + O_2 \dashrightarrow O_3$$

Reacciones de formación de radicales libres:

$$O_3 + RH \dashrightarrow RCOH + RCOO^{\bullet}$$
$$O^{\bullet} + RH \dashrightarrow RCOOH + R^{\bullet}$$
$$O_3 + R^{\bullet} \dashrightarrow RCO{-}O{-}O^{\bullet}$$
$$NO + RCOO^{\bullet} \dashrightarrow RCO^{\bullet} + NO_2^{\bullet}$$

Reacción de terminación:

$$R{-}COOO^{\bullet} + NO_2^{\bullet} \dashrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{|}}{C}{-}OONO_2$$

La niebla fotoquímica es más intensa en los días de gran estabilidad atmosférica como en las situaciones de altas presiones con ausencia de vientos de las condiciones anticiclónicas.

El principal efecto de la contaminación fotoquímica sobre el hombre es de irritación de las mucosas, en especial la ocular y al aparato respiratorio. También afecta de modo notable a las plantas.

3.6.2.4 Alteración o rotura de la capa de ozono

En los últimos años ha aumentado el interés sobre los contaminantes que pueden incorporarse a la estratosfera y destruir el equilibrio de la "capa de ozono" situada a unos 25 km de altura.

Si a la superficie de la Tierra llega limitada la radiación ultravioleta solar es porque tanto el O_2 como el O_3 absorben radiación solar ultravioleta en un ciclo reactivo en equilibrio que permite la existencia y mantenimiento de la ozonosfera:

a) La radiación solar de 120-180 nm forma O_3:

$$O_2 \longrightarrow O + O$$
$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

b) La radiación de 220-280 nm destruye el O_3:

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O$$
$$O + O_3 \longrightarrow 2O_2$$

Así se alcanza un equilibrio que absorbe continuamente cierta dosis de radiación UV que no llega a la Tierra.

Pero este equilibrio se puede alterar por:

- Las emisiones procedentes de aviones supersónicos, que liberan grandes cantidades de NO, y

- El escape a la atmósfera de clorofluorocarbonos, especialmente cloro-fluoro-metanos, que se emplean industrialmente desde hace pocos años (refrigeradores, espumas de caucho, "sprays", etc.)

La concentración de O_3 disminuye por la siguiente secuencia de reacciones, en la que no se consume NO:

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$
$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$$

Los clorofluorocarbonos son muy estables químicamente y fácilmente llegan sin descomponerse, hasta alturas de 25 km. Allí, bajo la acción de las radiaciones UV y por reacción con el oxígeno atómico, se libera cloro reactivo:

Freón F 12: $CF_2Cl_2 \longrightarrow CF_2CL + Cl$
Freón F 11: $CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl$

Y ese cloro destruye seguidamente al ozono:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$

al tiempo que se regenera el cloro:

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

El debilitamiento de la capa de ozono[1], y el consiguiente aumento de la intensidad de radiación ultravioleta al nivel de la biosfera, tiene efectos perjudiciales sobre el clima, la flora y la fauna.

3.6.2.5 Efectos tóxicos en los seres vivos

Desde el punto de vista tóxico, los contaminantes atmosféricos pueden causar daños por un mecanismo diferente, dependiendo de que estén dispersos en forma homogénea —gases y vapores— o en forma heterogénea —polvos y nieblas.

Cuando el aire inhalado está contaminado por gases y vapores, éstos alcanzan la superficie pulmonar, reaccionando o disolviéndose en los alvéolos, para pasar a la sangre rápidamente y ejercer su acción en puntos muy alejados del de penetración (sistemia) independientemente de sus efectos locales. Los vapores o gases solubles en agua llegan más difícilmente a las zonas respiratorias profundas, por absorberse en la humedad nasal y laríngea; pueden alcanzar el torrente sanguíneo, pero con menor rapidez que por vía alveolar.

[1] No se trata propiamente de una capa, sino de una zona de atmósfera de unos 20 km de espesor, situada a otros tantos kilómetros de la superficie terrestre, en la que se concentra, por los efectos citados, el 80% del O_3 atmosférico; un 10% se halla en la capa atmosférica inferior y el otro 10% en la más externa. Si todas las moléculas de O_3 estuvieran formando capa homogénea a 20 km de la Tierra, el espesor de esa capa sería de unos 3 cm.

Tabla 3.9 Concentraciones máximas admisibles (MAC) de varias sustancias, en ppm. Para ocho horas de exposición diaria.

Sustancia	MAC	Sustancia	MAC
Niquelcarbonilo	0,001	Amoníaco	100
Bromo	0,1	Metanol	200
Cloro	1,0	Etilmercaptano	250
Anilina	5,0	Gasolina	500
Trietilamina	25,0	Etanol	1000
Cloroformo	50,0	Dióxido de carbono	5000

En el caso de los contaminantes en dispersión heterogénea, su efecto tóxico depende del grado de subdivisión que presentan, ya que, además de la mayor facilidad de penetración a zonas profundas del organismo, presentan mayor superficie reactiva.

El mecanismo de retención de las vías respiratorias deja de ser efectivo para tamaños de partícula < 0,1 micrón.

Los efectos de las sustancias agresivas guardan relación con la concentración y con el tiempo de exposición. El doctor HABER ha relacionado ambas magnitudes por una ley que lleva su nombre

$$c \cdot t = k \qquad [10]$$

siendo c la concentración expresada en partes por millón (ppm), t el tiempo en minutos y k la llamada constante de Haber; es un índice de los efectos producidos.

Esta ley no tiene validez amplia: para una sustancia (un mismo valor de la constante de Haber), desde el punto de vista fisiológico no es lo mismo respirar durante 1000 minutos aire con 1 ppm, que aire con 1000 ppm del mismo tóxico durante un minuto, pues la velocidad con que el organismo se defiende de la sustancia en cuestión, destruyéndola o excretándola, puede superar en el primer supuesto a la asimilación y no aparecer el efecto tóxico que sí tendría lugar en el segundo supuesto.

En *toxicología industrial* se ha establecido una característica de las materias tóxicas que suele designarse por MAC, iniciales de *maximum allowable concentration* (concentración máxima permisible). La definición no es sencilla, pues independientemente de las respuestas alérgicas, y de la diferente sensibilidad entre los individuos, los sometidos a estas atmósferas llegan a crear hábito, insensibilizándose para concentraciones que provocan reacciones en individuos no habituados; por ello, las cifras adoptadas para el MAC de cada sustancia suelen ser tres veces inferiores al valor capaz de afectar a quienes no están inmunizados por la costumbre. Estas cifras se refieren a un tiempo de permanencia en el trabajo de ocho horas, admitiéndose que el resto del día el operario no está sometido al tóxico. La tabla 3.9 recoge algunos datos sobre los MAC de productos industriales frecuentes. Para la legislación española al respecto véase "B. O. E." del 7 de marzo de 1962.

El olfato detecta muchas sustancias a concentraciones mucho menores que la del MAC. La mínima concentración con que puede identificarse por el olor la presencia de una sustancia en el aire se representa con el anagrama MIO (*minimum identificable odour*). Por ejemplo, para el Br_2 es 0,05; para la anilina, 1,0; para el NH_3, 50; para el

EtOH, 100; para la trimetilamina, 0,0002; para el etilmercaptano, 0,001. Cuando el olor es repugnante —caso de los dos últimos— es difícil la intoxicación laboral, pues no es soportable una atmósfera aún con carga mucho menor que la nociva.

3.6.3 Remedios para la contaminación

La contaminación atmosférica presenta un doble aspecto; desde el punto de vista *sanitario* y *social* no se pueden realizar vertidos sin considerar sus consecuencias para los demás a corto o largo plazo. Desde el punto de vista *químico-industrial*, en el vertido se pierde un producto que tiene algún valor; sin embargo, suele ser más caro retener los productos y aprovecharlos que lo que produciría su venta, porque los volúmenes gaseosos son muy grandes y las concentraciones muy pequeñas. Por todo esto el expediente más inmediato es lanzarlos lejos, diluidos (chimeneas).

Cuando no es viable el lanzamiento por la chimenea, no rentable su recuperación, se retiene el producto nocivo, física o químicamente, y así se elimina. No pocas veces esta práctica no es sino una "transferencia de contaminación", pues lo que habría de hacer daño en la atmósfera pasa a actuar sobre el terreno o en las aguas en las que se deposite el producto resultante de la retención.

En el capítulo 1 se han tratado otros aspectos de este problema.

3.6.3.1 La chimenea

La finalidad industrial primaria de la chimenea es crear el tiro necesario para asegurar la combustión de los combustibles en condiciones prefijadas. Se emplea también para paliar el problema de la contaminación, incorporando a los gases de la chimenea los nocivos que se quiere eliminar. La dispersión del penacho de humo en el aire exterior obedece a las leyes del proceso de difusión molecular, proceso lento si las capas atmosféricas en las que se descarga estuvieran quietas. Pero el aire, debido a perturbaciones —diferencias locales de densidad, frotamiento con el suelo, obstáculos, etc.— adquiere cierta turbulencia, en zonas localizadas, que da lugar a torbellinos que se desplazan al azar, y se comportan en el conjunto como las moléculas en una masa gaseosa.

Desde el punto de vista químico-industrial, interesa conocer la concentración del contaminante en cualquier punto del espacio barrido por el penacho. Hay muchas aportaciones para conocer las propiedades de éste en función de las magnitudes que definen la estructura dinámica de las capas atmosféricas.

Los resultados de la teoría desarrollada se pueden concretar en la fórmula de Sutton, que para un foco emisor situado a nivel del suelo, toma la forma:

$$g_{(x,\,y,\,z)} = \frac{2Q}{\pi C_y C_z u x^{2-n}} \exp\left[-x^{n-2}\left(\frac{y^2}{C_y^2} + \frac{z^2}{C_z^2}\right)\right] \qquad [11]$$

y cuando el vertido se realiza por una sola chimenea de altura h:

$$g_{(x,\,y,\,z)} = \frac{Q}{\pi C_y C_z u x^{2-n}} \exp\left(-\frac{y^2}{C^2 x^{2-n}}\right)\left[\exp\left(\frac{-(z-h)^2}{C_z^2 x^{2-n}}\right) + \exp\left(\frac{-(z+h)^2}{C_z^2 x^{2-n}}\right)\right] \qquad [12]$$

que se identifica con la anterior cuando $h = 0$.

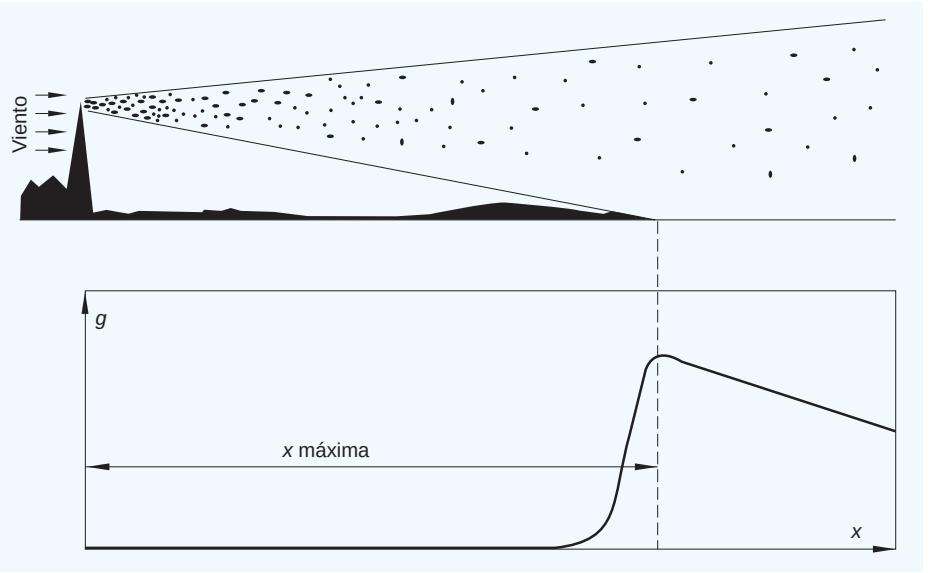


Figura 3.18 Concentración de tóxico, a nivel de suelo, en función de la distancia.

En ambas ecuaciones, g es la concentración (g/cm^3) en un punto en el espacio definido por las coordenadas x, y, z (x representa distancias, en centímetros, a favor del viento; y en la dirección horizontal y transversal respecto a x, y, z en la vertical y transversal respecto a x; el origen es el punto de emisión); Q es la potencia de emisión (g/s); u la velocidad media del viento (cm/s); C_y y C_z, los coeficientes de difusión turbulenta generalizados, y n es un parámetro función de la estabilidad atmosférica.

De [12] se deduce, operando para hallar las condiciones de máximo, al nivel del suelo, en la dirección del viento ($y = 0$, $z = 0$), que la concentración en dichas condiciones, será:

$$g_{\text{máx}} = \frac{2Q}{\pi u h^2 e} \frac{C_z}{C_y} \qquad [13]$$

y que esta condición máxima se obtiene a una distancia de la chimenea en dirección del viento:

$$x_{\text{máx}} = \left(\frac{h}{C_z}\right)^{2/(2-n)} \qquad [14]$$

De las fórmulas [13] y [14] se deduce que para las restantes condiciones constantes, cuanto más alta sea la chimenea el daño se produce mucho más lejos y cada vez es menos intenso. La figura 3.18 ilustra el significado de las fórmulas [13] y [14].

La dificultad que presenta la aplicación de las fórmulas anteriores está en la valoración de los coeficientes C_y y C_z. En la tabla 3.10 se presentan valores típicos de estos coeficientes, así como del parámetro de estabilidad atmosférica n; a partir de 25 m de altura. $C_y = C_z$ en una atmósfera neutra.

Tabla 3.10 Valores de los coeficientes de Sutton.

Situación atmosférica	n	Alturas en metros			
		25	50	75	100
Días claros soleados	0,20	0,21	0,17	0,16	0,12
Condiciones neutras	0,25	0,12	0,10	0,09	0,07
Inversión térmica	0,33	0,08	0,06	0,05	0,04
Fuerte inversión térmica	0,50	0,06	0,05	0,04	0,03

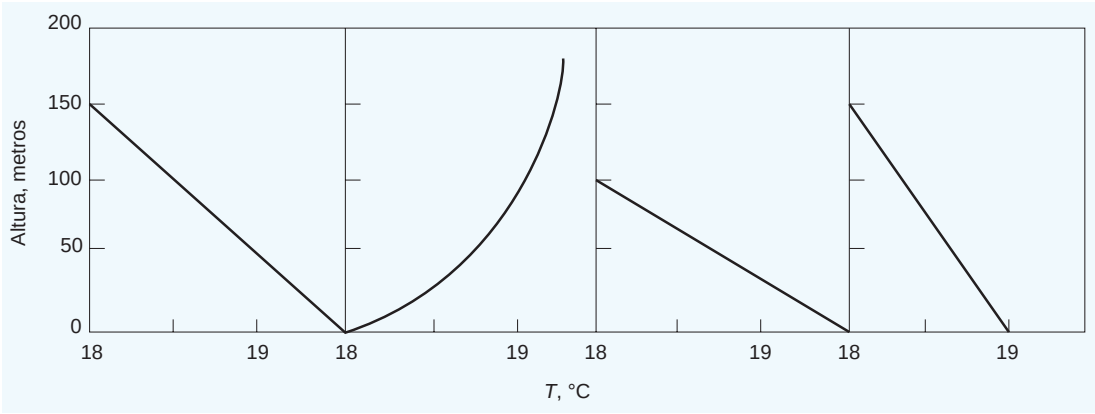


Figura 3.19 Ejemplos de variación vertical de la temperatura en la atmósfera.

Cuando se va a calcular una chimenea, es fundamental no escatimar altura, por lo que, siempre que se presuman graves daños, ésta no debe ser inferior a la de la capa de inversión invernal, que suele estar entre los 30 y 60 metros.

Se dice que hay "inversión" cuando aumenta la temperatura del aire con la altura, en vez de disminuir.

El gradiente térmico normal de la atmósfera se debe a la descompresión adiabática, y es de 1 °C cada 100 metros de altura.

En la figura 3.19 se representan las diferentes situaciones de las capas atmosféricas, comparadas con la teórica —adiabática—. La situación de la capa de inversión es decisiva para la difusión del penacho de chimenea. Además, esta capa de inversión puede tener diferentes efectos, según su situación. En la figura 3.20 se observa que si se ha previsto una altura de chimenea suficiente la capa de inversión puede soslayarse como ocurre con la chimenea *A*.

Otro punto importante es la temperatura del vertido. En la figura 3.20, para dos chimeneas de la misma altura —*B* y *C*—, el penacho más caliente atraviesa la capa de inversión, debido a que 1 °C de incremento de temperatura sobre el ambiente equivale a un suplemento en altura de chimenea de unos 1,5 metros.

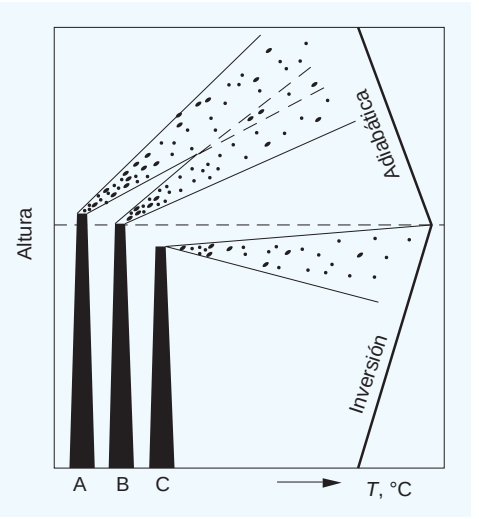


Figura 3.20 Efecto de la capa de inversión en las descargas de chimeneas.

El gran número de variables que afectan el trabajo de una chimenea, así como las interacciones que tienen lugar entre ellas, hacen que el cálculo de cada chimenea sea un caso particular. Hay unas reglas generales para el diseño, dictadas por la observación y la experiencia, que han probado suficientemente su utilidad.

Estas reglas se pueden resumir en los cuatro puntos siguientes:

1) La altura ha de ser, al menos, 2,5 veces mayor que la del más alto edificio circundante.
2) Para evitar la caída del penacho inmediatamente de su salida de la chimenea, la velocidad de los gases a la salida ha de ser, al menos, 1,5 veces la velocidad del viento. Otro problema que se presenta para bajas velocidades de salida es que los torbellinos de aire puedan hacerle entrar en la chimenea, con el peligro de que los enfriamientos locales hagan que el gas alcance el punto de rocío y se produzcan corrosiones. Por esta razón, en las chimeneas de pequeño diámetro la velocidad de salida ha de ser, al menos, de 2 m/s y se recomienda para grandes chimeneas (> 1 m de diámetro) unos 12 m/s.
3) El conducto de humos puede construirse con ladrillos de especiales características contra la corrosión, o en acero. Para grandes alturas (> 200 m) es más económico el conducto de acero, mientras que es preferible de fábrica cuando se trate de chimeneas de menor altura.
4) Debe conocerse bien la composición del vertido, pues productos que aparezcan en muy pequeña proporción pueden afectar a la elección del ladrillo y el mortero a utilizar.

En la figura 3.21 se presenta una estimación de los costes de una chimenea, en función de la altura, calculados para cargas de viento normales, y usando como materiales de construcción hormigón, y en la fábrica de ladrillo mortero de silicato potásico; para morteros de otro tipo, con distinta resistencia química, el precio puede variar apreciablemente, pues el mortero supone el 8% del coste. No está incluida la cimentación, que importa, por término medio, un 10% sobre el coste deducido de la figura 3.21.

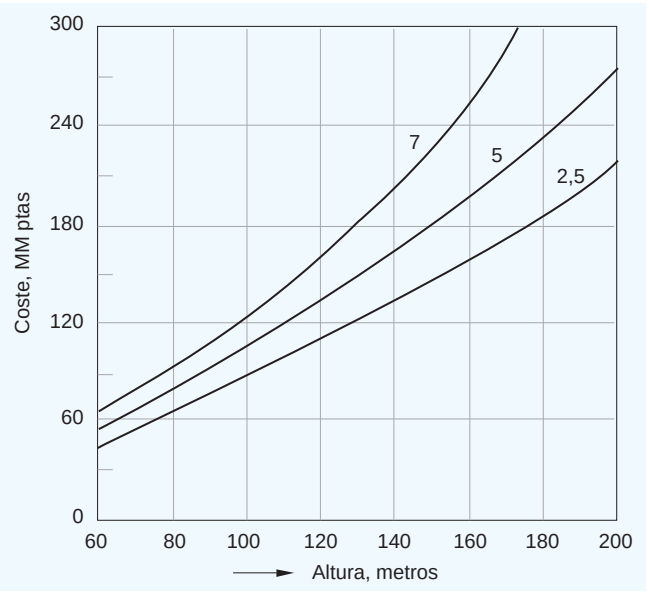


Figura 3.21 Coste de una chimenea en función de la altura (parámetro: diámetro interior, m) (1992).

Cabe señalar que, como solución, la chimenea es objetable cuando se trata de emisiones fuertes; y nunca es óptima, pues obliga a gastos sin contrapartida de beneficios. El camino preferible para resolver el problema de la contaminación aérea está en recuperar el agente tóxico para su utilización en forma económica. Es este un campo de especial interés para la investigación aplicada.

En la tabla 3.11, y a título ilustrativo, se presentan los límites fijados a las intensidades de emisión de algunos tóxicos por la industria, en Estados Unidos.

Tabla 3.11 Límites de emisión para algunos tóxicos en Estados Unidos.

Fábricas de	Intensidad de emisión tolerada
Ácido nítrico	1,35 kg N_2O_3/t NO_3H producido
Ácido sulfúrico	1,80 kg SO_2/t SO_4H_2 producido
Cemento	0,13 kg polvo/t materias primas*
Centrales térmicas	0,115 kg polvo/10^6 kcal potenciales
Incineradores (basuras)	0,185 kg polvo/m^3 gas seco

* Las fábricas de cemento emitirían unos 10 kg de polvo/t materias primas si no se montaran instalaciones para despolvar los gases residuales.

EJERCICIOS

1. Una columna Linde sencilla ha de producir 10 m^3/h de oxígeno de 99%. El nitrógeno producido es de 91%. Las pérdidas de frío en la instalación totalizan 2,5 kcal/kg aire. La temperatura del aire a la entrada es de 290 K y la de los gases producidos, a la salida del cambiador, 286 °K. Calcúlese: *a*) El aire que hay que comprimir, por hora; *b*) el rendimiento en O_2; *c*) la presión a que debe comprimirse el aire inicial; *d*) la potencia del motor del compresor.
2. 1 kg de aire se comprime a 200 atm y luego de enfriarlo a 182 K se expansiona hasta 1 atm. Dígase la cantidad de aire que se licúa y la temperatura final, *a*) si la expansión es isentálpica; *b*) si la expansión es isentrópica pura.
3. Utilizando los datos del texto, y valorando los costes en la forma usual, calcúlese el coste del kilogramo de oxígeno de 95% producido por el procedimiento Elliot, para una capacidad de producción de 80 t diarias, y supuesto no tenga aplicación el nitrógeno producido.
4. Con los datos del texto, trazar el diagrama de flujo del procedimiento "Rescol" y justificar cuantitativamente el funcionamiento del sistema.
5. Con la aproximación que lo permita la figura 3.1, que se utilizará como fuente de datos, calcúlese la cantidad de aire líquido que producirá por hora una instalación como la del esquema de la figura 3.3 (ciclo Linde). *Otros datos*: presiones de trabajo = 100 y 1 atm; aire comprimido por hora = 50 kg; pérdidas de frío de la instalación = 1,5 kcal/kg aire; temperatura de entrada del aire en el cambiador = 27 C; temperatura de expulsión del aire calentado en el cambiador = 24 °C. ¿Qué energía se consume para producir 1 kg de aire líquido en esta instalación, si el rendimiento de la compresión es del 60%?
6. Calcúlese el consumo de kilowatios hora estrictamente necesario para separar los gases del aire (oxígeno = 21%, nitrógeno = 79%) hasta concentrar el oxígeno al 90%. Compárese la cifra obtenida con los datos que se dan en el texto (tabla para instalaciones Linde-Fränkl) y determínese el rendimiento energético con que trabajan las instalaciones indicadas en la tabla. Relaciónese gráficamente dichos rendimientos con las capacidades de producción (también tabuladas) y establézcase la conclusión que proceda en cuanto a posibles limitaciones de la capacidad teniendo en cuenta, además, la forma en que aumenta el consumo de agua.
7. Sin otras consideraciones que las estequiométricas, ajústense las reacciones del ejemplo *c* ("Separación de los gases del aire por vía química") para que la mezcla final de gases sea de 1 mol de N_2 por cada 3 de H_2 (síntesis del NH_3). Calcúlese la pureza de este gas de síntesis teniendo en cuenta los gases nobles. Establézcase el balance global de materias.
8. Supuesto que se mantenga el actual ritmo de consumo de combustibles fósiles, estímese:
   a) el contenido de CO_2 en la atmósfera en el año 2100;
   b) el aumento de la temperatura media de la Tierra;
   c) el aumento de nivel del mar para dicho año.
9. ¿Qué componentes aumentarían su concentración en los gases procedentes de combustión de una fracción petrolífera si se enfriaran bruscamente al abandonar la llama? ¿Y si no hubiera mezcla homogénea entre combustible y comburente? Cítense ejemplos reales en los que pueden darse estas circunstancias y posibles soluciones para reducir esta mayor concentración.
10. Una central térmica de 350 MW quema $0{,}5 \cdot 10^6$ t de lignito/año con un contenido en S del 6%. Supuesto que el 40% del S queda en las cenizas, calcúlese:
    a) Altura de la chimenea para que la concentración máxima de SO_2 al nivel del suelo sea de 5 ppm (MAC del SO_2 para el hombre).

b) Altura de la chimenea para que dicha concentración no sea superior a 0,25 ppm (dosis máxima para la vida vegetal).
c) Para los dos resultados anteriores, dígase la distancia a la que se produciría la concentración máxima.
d) Estímese lo que gravaría la chimenea el coste del kWh supuesto un coeficiente de utilización de la central del 60%, para los casos *a*) y *b*).
e) Comentar los resultados obtenidos y su posibilidad industrial.

Datos:
Velocidad normal del viento: 5-10 km/h.
Condiciones atmosféricas por encima de los 40 m: adiabática normal.
Temperatura de salida de los gases: 50 °C.
Tiempo de amortización de la chimenea: veinte años.
Gastos anuales de mantenimiento y conservación de la chimenea: 6% de su coste total.

11. Una fábrica de ácido nítrico, ya en funcionamiento, ha de reducir la concentración de NO, en el vertido. Calculada la chimenea necesaria para disminuir la concentración al nivel del suelo al MAC, ésta resulta de 400 metros de altura, de muy difícil construcción, y que gravaría en un 30% el coste de venta del ácido producido. ¿Qué otras posibilidades ha de considerar el gabinete de estudios de la empresa para conseguir una carga mínima por tonelada de ácido producida, si se tiene en cuenta que, aunque se pueden aplicar métodos químicos de retención, la inversión necesaria para llegar al MAC sería tan gravosa como la chimenea?

BIBLIOGRAFÍA

VARIOS AUTORES: Trabajos contenidos en el vol. 46 núm. 2 de la revista *Chemincal Engineering Progress*, febrero 1950, sobre Destilación del Aire.

CLARK, A. M.: "The provision of Oxigen for industrial process". *Chem. Eng. Sci. 3* (supl. especial) 118-125 (1954).

VIAN, A.: "*La contaminación sulfurosa de la atmósfera*". (Discurso de ingreso en la Real Academia de Doctores, Madrid, 1962). Ion. 22,248, 135-150, marzo 1962.

SITTING, M.: *Nitrogen Industry*. Edit. van Nostrand. Princeton, N. Jersey, 1965.

ROHRMAN, F. A. y LUDWIG, J. H.:"Surces of Sulfur dioxide pollution", *Chem. Eng. progress*, 61 (9) 59 (septiembre 1965).

DETRIE, J. P.: *La pollution atmosphérique*. Edit. Dunod, París, 1969.

BROCKRIS, J. O. y NEGY, Z.: *Electrochemistry for ecologists*. Plenum Press, Nueva York-Londres, 1974.

LUND, H. F.: *Manual para el control de la contaminación atmosférica*. Instituto de Estudios de la Administración Local, Madrid, 1974.

PALMER, H. B. y BERR, J. M.: *Combustion technology: Some modern developments*. Academic Press. Nueva York-Londres, 1974

NONHEBIEL, G.: *Gas purification processes for air pollution control*. Newnes-Butterworths, Londres, 1972.

CARLTON-JONES, D. y SCHNEIDER, H. B.:"*Tall Chimneys*". Chem. Eng. 75, 22 october 14, 1968.

SENECA, J. J. y TAUSSIG, M. K.: *Environmental Economics*. Prentice, N. Jersey, 1974.

de LORA, F. y MIRÓ, J.: *Técnicas de Defensa del Medio Ambiente*. Labor, Barcelona 1978.

PERKINS, Henry C.: "*Air Pollution*". McGraw-Hill. New York, 1974.

CAMPBELL, I. M.: "*Energy and the Atmosphere*". John Wiley, Great Britain, 1986.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

4

LA HIDROSFERA I: EL AGUA COMO MATERIA PRIMA

Prof. Dr. JUAN J. RODRÍGUEZ JIMÉNEZ

4.1 Introducción

4.2 El agua natural

4.3 El agua como materia prima para la producción de hidrógeno

4.4 La posible economía del hidrógeno para el futuro

Ejercicios

Bibliografía

4.1 INTRODUCCIÓN

El agua constituye un recurso fundamental para el sector industrial, así como para el desarrollo de las actividades agropecuarias, domésticas y municipales. En principio, las existencias de agua en el Planeta parecen ilimitadas. Sin embargo, de los cerca de $1{,}4 \cdot 10^{18}$ m^3 de agua existentes en la Tierra, más de un 97% corresponde a agua salada en océanos y mares y más del 70% de los recursos potenciales de agua dulce se encuentra en forma de hielo, en su mayor parte en la región Antártica. Aun así, las existencias en lagos, ríos y aguas subterráneas técnicamente accesibles arrojan cifras importantes, si se consideran de manera global e independiente de su calidad. No obstante, tanto la localización de los recursos hídricos, como las exigencias de calidad que acompañan a la mayor parte de sus aplicaciones, constituyen factores esenciales que limitan la disponibilidad real de los mismos. En este sentido, el espectacular incremento de las cifras de consumo y la alteración negativa de las características del agua (contaminación) que se produce en la mayor parte de las operaciones de uso de la misma configuran un panorama en el que el agua ha ido adquiriendo progresivamente el carácter de un bien cuya utilización queda sujeta a principios de economía de consumo.

Algunos datos pueden contribuir a centrar la importancia del agua como recurso en el ámbito de una economía con alto nivel de desarrollo. El uso diario del agua supera, en EE. UU., los 1700 millones m^3, de los que más del 20% se contabilizan como consumo neto, es decir, agua no devuelta. En España, la demanda actual de agua asciende a 31 000 millones m^3/año y se estima sea de 50 000 para el año 2010 ("El agua en España", Comité de energía y recursos naturales del Instituto de Ingeniería de España). Del consumo actual, más del 75% corresponde al sector agrícola, con un retorno no superior al 10%. Del agua utilizada para usos industriales y domésticos se devuelve un 95%.

En la industria, el agua desempeña un papel de primordial importancia, tanto cuantitativa como cualitativa. Casi un 60% del total de agua usada en EE. UU. se emplea en actividades industriales y la cifra se sitúa en torno al 50%, como media, en los países de la CEE. En términos de consumo neto, sin embargo, la participación relativa no supera el 10% (8% en EE. UU.), dada la sensiblemente menor recuperación del agua en el sector agrícola. Las cifras absolutas son, no obstante, más que significativas y, en no pocos sectores industriales ciertamente considerables. Baste el ejemplo de la fabricación de pastas celulósicas: Una planta que produzca 400 toneladas/día de pasta por el método al sulfato utiliza la cantidad de agua equivalente a las necesidades para uso doméstico de una ciudad española media de más de 300 000 habitantes. En las condiciones tecnológicas actuales, dichas fábricas reciclan, como media, no más del 70% del agua empleada y si la planta es integrada (pasta y papel) las necesidades de agua pueden triplicarse para la misma capacidad de producción.

En cuanto a las aplicaciones del agua en la industria, son numerosas, dadas su economía y disponibilidad relativas. Se utiliza como fluido refrigerante y para la producción de vapor, como disolvente y vehículo de arrastre y como materia prima sujeta a transformación química. En este último caso, el agua puede ser fuente de H_2 y/o de O_2. La obtención conjunta de ambos elementos a partir del agua puede realizarse por vía electrolítica, pero tanto uno como otro se producen industrialmente por procedimientos de mayor viabilidad tecnológica, partiendo de otras materias primas (el aire en el caso de O_2 y el petróleo, gas natural y carbón en el del H_2). La electrólisis del agua, que en su día fue un método de fabricación de H_2 queda hoy día, en general, restringida a situaciones específicas en las que se requieren cantidades relativa-

mente pequeñas de dicho producto con un alto nivel de pureza. El sector de hidrogenación de grasas es un consumidor típico de H_2 electrolítico.

En las últimas décadas, ante las sucesivas crisis del petróleo, ha vuelto a resurgir en cierta medida el interés por lo procesos electrolíticos en regiones con alta disponibilidad de energía eléctrica a bajo coste (algunas áreas de Egipto, Noruega y la India, por ejemplo). Así mismo, se ha llegado a plantear una posible economía del hidrógeno para el futuro cuyas bases se presentan con carácter esencialmente informativo en la parte final de este capítulo. Lo fundamental del contenido del mismo se estructura en torno a la caracterización de la calidad de las aguas, los métodos utilizados para el tratamiento de las mismas y su descomposición electrolítica como una vía de obtención de hidrógeno de alta pureza, en la que el O_2 resultante constituye un subproducto o una materia residual, en este caso no contaminante.

4.2 EL AGUA NATURAL

4.2.1 Composición del agua natural y sus repercusiones

El agua, tal como se encuentra en los sistemas naturales, aparece siempre acompañada de distintos compuestos disueltos o en suspensión, que determinan el estado de calidad de la misma. El estudio analítico de las características de un agua es requisito previo para determinar sus posibilidades de empleo y, en su caso, establecer las operaciones de tratamiento necesarias para su uso en aplicaciones concretas. La valoración de la calidad del agua resulta, por tanto, inseparable del uso específico a que se destine y ha de realizarse en función del mismo. Así, mientras que la presencia en concentraciones moderadas de Ca^{2+} ó Mg^{2+} en un agua no excluye su empleo como agua potable, afecta seriamente a su utilización en calderas de vapor. En relación con este último uso resulta esencialmente indiferente la presencia de materia orgánica disuelta a concentraciones moderadas, en tanto que dicha circunstancia inhabilita el agua para el consumo humano directo e impide el vertido legal de la misma a un cauce público.

Las aguas pueden encontrarse impurificadas por compuestos sólidos, líquidos o gaseosos, en estado disuelto o en suspensión. Entre las sustancias presentes en las aguas naturales con mayor frecuencia cabe citar las siguientes:

Gases disueltos: en particular, O_2 y CO_2. La presencia de otros, como NH_3, SH_2 ó CH_4 es indicativa de contaminación orgánica. El O_2 resulta esencial para la vida acuática y su concentración constituye una medida indirecta del grado de contaminación del sistema, de utilidad complementaria en la localización de focos emisores y para evaluar su impacto. La solubilidad del O_2 en el agua viene determinada por factores como la temperatura, la presión y la presencia de sales disueltas. La tabla 4.1 muestra valores de solubilidad a presión atmosférica, para distintas temperaturas, en agua pura y agua de mar (3,5% de salinidad).

Sales inorgánicas disueltas: Presentan especial significación las de Ca^{2+} y Mg^{2+}, responsables de la dureza del agua. El comportamiento de estas sales, en cuanto a la variación de su solubilidad con la temperatura, determina la posibilidad de formación de depósitos e incrustaciones sobre las superficies metálicas calientes, lo que obliga a controlar su presencia en el agua para calderas e intercambiadores de calor. Además de otras perturbaciones, dichas sales restan al agua capacidad para su uso en operaciones domésticas, como el lavado, al formar precipitados con los jabones.

Tabla 4.1 Solubilidad el oxígeno en agua a presión atmosférica (mg/l).

Temperatura (°C)	Agua pura	Agua de mar
0	14,6	11,2
10	11,3	8,75
20	9,2	7,17
30	7,6	6,10
40	6,6	5,14

La medida de la dureza de un agua expresa la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} en la misma, en mg/l de $CaCO_3$ equivalente como unidad más usual. Cada mg/l de $CaCO_3$ constituye 1 grado americano de dureza. También se emplean los grados franceses (10 mg/l de $CaCO_3$) y alemanas (10 mg/l de CaO). La dureza debida a bicarbonatos se denomina temporal, ya que al calentar a ebullición precipita el carbonato. La suma de las durezas temporal y permanente constituye la dureza total. En general, las aguas con una dureza de 0-50 mg/l de $CaCO_3$, se consideran blandas y por encima de 200 mg/l el agua es dura.

Materia orgánica disuelta: Puede ser de origen natural (materia húmica) o artificial (vertidos contaminantes). Si resulta degradable por los microorganismos aerobios presentes en el agua se denomina biodegradable, a diferencia de la materia orgánica no oxidable por vía biológica, que se conoce como refractaria o persistente. Los efectos y riesgos potenciales de uno y otro tipo de materia orgánica son, lógicamente, diferentes. Los del primer grupo se transforman en productos finales inocuos con el concurso del O_2 disuelto, lo que afecta a la concentración del mismo en el sistema, con las consiguientes repercusiones ecológicas. Los segundos, por su parte, permanecen en el agua por largos períodos de tiempo en los que su acción química y/o tóxica directa constituye, en general, un mayor riesgo potencial.

Sólidos en suspensión: Pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica y de origen natural o artificial. Su presencia comunica turbiedad a las aguas y las inhabilita, en principio, para sus aplicaciones más corrientes. La capacidad de adsorción de algunos de los sólidos en suspensión constituye un factor importante en el transporte de contaminantes en los sistemas acuáticos naturales.

4.2.2 Evaluación de las características del agua

Ciertas propiedades organolépticas, como el olor y el sabor, carecen de medición objetiva. El color se mide a través de la absorbancia a una longitud de onda previamente seleccionada por barrido, dentro del espectro visible. La acidez o alcalinidad, de importancia fundamental para establecer la corrosividad del agua, se miden a través del pH.

La presencia de sólidos en suspensión se analiza por filtración y pesada. También se realizan medidas de turbiedad mediante técnicas fotoeléctricas. La concentración de sólidos disueltos totales se determina por gravimetría previa evaporación. La fracción orgánica e inorgánica de los mismos se evalúa también gravimétricamente después de quemar el residuo de evaporación a una tempertaura que no produzca volatilización significativa de los constituyentes inorgánicos. Cuando el análisis

cualitativo de dicha fracción inorgánica resulta de interés puede recurrirse al empleo de técnicas de oxidación a baja temperatura (LTA). El análisis de cationes se realiza por absorción atómica. Dentro de este capítulo, merece especial atención la presencia de metales pesados, por sus efectos tóxicos sobre los seres vivos, agravados por su carácter acumulativo.

La presencia de materia orgánica se evalúa en conjunto a través de distintos índices como el contenido total de carbono orgánico (COT), la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO). Esta última mide la concentración de materia orgánica biodegradable por la cantidad de oxígeno utilizada por los microorganismos, en el correspondiente ensayo. La DQO, por su parte, expresa, como oxígeno equivalente, el consumo de oxidante químico requerido por la materia reductora presente en el agua, en un ensayo efectuado en condiciones enérgicas. El oxidante más utilizado es el dicromato potásico.

En un efluente residual, la diferencia DQO-DBO proporciona una medida de su tratabilidad mediante procedimientos biológicos y de sus posibilidades de autodepuración en caso de vertido directo. Dicha diferencia suele ser pequeña en las aguas residuales de origen casero y presenta valores importantes en ciertos efluentes industriales, como los resultantes de la fabricación de pastas químicas, especialmente si la planta incluye operaciones de blanqueo.

En la actualidad, junto a estos índices globales, resulta frecuente el análisis de compuestos específicos, de interés toxicológico, como los halometanos, policlorobifenilos y fenoles, entre otros, cuya determinación se lleva a cabo por cromatografía. La presencia de aniones como CN^-, NO_2^-, NO_3^- y fosfatos es, asimismo, objeto de atención especial, por sus efectos tóxicos, los dos primeros, y por su capacidad eutrófica del medio receptor, los segundos. Su determinación se realiza mediante electrodos específicos o cromatografía iónica.

4.2.3 Sistemas de tratamiento de aguas

Conocidas las características de un agua y las exigencias de calidad para su utilización o vertido, puede establecerse la secuencia de operaciones necesarias para su acondicionamiento o depuración. El acondicionamiento de aguas blandas para su empleo doméstico o industrial y la depuración de aguas residuales previo vertido o reutilización constituyen, en principio, dos campos suficientemente diferenciados dentro de la tecnología de tratamiento de las aguas, si bien comparten algunas operaciones comunes.

Las operaciones más corrientes en el acondicionamiento de aguas blandas son la coagulación-floculación, la sedimentación y la filtración a través de arena para la eliminación de sólidos en suspensión; la precipitación mediante $Ca(OH)_2$ y Na_2CO_3 o el intercambio iónico para la reducción de la dureza; la corrección del pH y el empleo de agentes químicos para el control de la corrosión y la oxidación química mediante Cl_2, ClO_2 ó NaClO, para evitar los riesgos derivados de la presencia de microorganismos, materia orgánica, nitrógeno amoniacal y nitritos, entre otros. Los sistemas basados en membranas, ultrafiltración y ósmosis inversa, están adquiriendo en los últimos años una presencia significativa como técnicas de eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos no deseables.

En cuanto a la depuración de aguas residuales, la amplia gama de operaciones utilizadas se ordena, generalmente, atendiendo al tipo de contaminante eliminado, como criterio básico. Se establecen, así, tres bloques de tratamientos, denominados *primarios*, *secundarios* y *terciarios*, dirigidos, respectivamente, hacia la materia en suspensión, los contaminantes orgánicos biodegradables y los compuestos o grupos de compuestos de carácter más específico. Los tratamientos *previos* (cribado, dislaceración y desarenado), utilizados para la eliminación de sólidos groseros y arenas y los de *desinfección* (cloración y ozonización, fundamentalmente) para el control de la contaminación por gérmenes patógenos, completan las cinco categorías básicas en que se agrupan las técnicas de tratamiento.

La sedimentación constituye el sistema de **tratamiento primario** más utilizado. Cuando las características de la materia en suspensión lo requiere, se utilizan agentes floculantes para provocar la coagulación y floculación de las partículas sólidas. Es corriente el empleo para tal fin de sales de Fe^{3+} y Al^{3+} y ciertos polímeros orgánicos de carácter aniónico, catiónico o no iónico. La filtración a través de lechos de arena se utiliza también con frecuencia para la retención de sólidos en suspensión. La flotación, procedimiento más caro y complicado, se justifica en el caso de ciertos efluentes industriales cuya materia en suspensión no sedimenta o lo hace con gran lentitud, particularmente si los sólidos en suspensión se recuperan, como en el caso de las fibras de celulosa presentes en ciertas corrientes residuales de instalaciones pastero-papeleras.

Los tratamientos secundarios representan un capítulo de gran importancia dentro de la tecnología de depuración de las aguas. Con la característica común de su naturaleza biológica responden a distintas concepciones, entre las que cabe destacar los sistemas de lodos activos, en los que una biomasa integrada por poblaciones heterogéneas de microorganismos aerobios se pone en contacto con el agua a tratar, que se mantiene bajo aeración intensiva. Los filtros biológicos, en los que la biomasa activa forma una película sobre fragmentos de piedra, grava o material plástico, que constituyen el material de relleno, sobre el que circula el agua. Los discos rotatorios configuran otra modalidad de sistemas biológicos de película fija. En la última década han ido adquiriendo un interés progresivo los sistemas naturales, a base de lagunas de estabilización, especialmente indicados en áreas de clima suave, cuando se dispone de terreno suficiente a bajo coste y el agua se puede reutilizar para riego agrícola.

El bloque de **tratamientos terciarios** se orienta hacia la eliminación de contaminantes de carácter más específico. Cabe destacar la adsorción mediante carbón activo y la ósmosis inversa, para la retención de compuestos orgánicos de escasa respuesta frente a la degradación biológica. La eliminación de iones metálicos pesados constituye otro campo importante en el que se han desarrollado, en la última década, técnicas como la adsorción coloidal, la extracción mediante agentes complejantes o la reducción química, capaces de competir con los procesos clásicos de precipitación alcalina o mediante Na_2S. La oxidación química, aplicada a la eliminación de cianuros y nitrógeno amoniacal y la reducción, para el tratamiento de aguas contaminadas por Cr^{VI}, son también métodos de tratamiento terciario utilizados en la depuración de ciertos efluentes industriales, como los resultantes de las operaciones de limpieza y recubrimiento de superficies metálicas.

La eliminación de nutrientes (compuestos de N y P) se encuadra, normalmente, dentro del capítulo de tratamientos terciarios. Su importancia cualitativa ha propi-

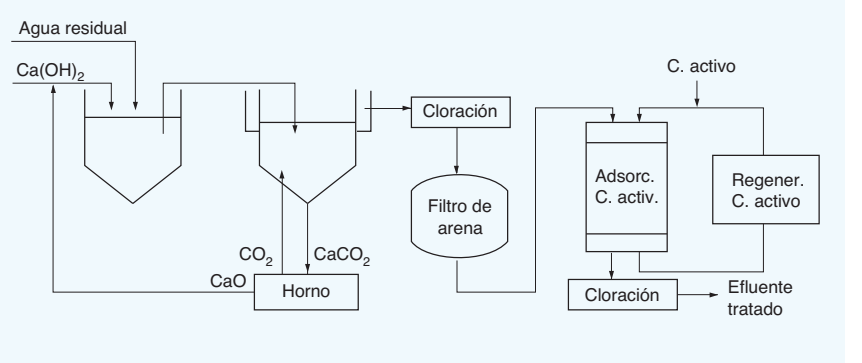


Figura 4.1 Tratamiento fisicoquímico (PCT) de aguas residuales.

ciado el desarrollo de técnicas varias, entre las que destaca la nitrificación/desnitrificación, como procedimiento biológico más implantado para eliminar el N, el arrastre con aire, para la depuración de efluentes con altas concentraciones de nitrógeno amoniacal, la reducción química de nitritos y nitratos y la precipitación de fosfatos con sales de Al^{3+}, Fe^{3+} ó $Ca(OH)_2$.

Las distintas operaciones de tratamiento se ordenan convenientemente para constituir la estructura de la planta depuradora adecuada a las características del efluente y el nivel de depuración exigido. Los esquemas resultantes presentan, en general, diferencias significativas en el caso de los efluentes industriales, dado el carácter específico de los mismos. Las plantas de tratamiento municipales, por su parte, responden a un patrón bastante común, en el que la depuración biológica, frecuentemente mediante lodos activos, constituye el núcleo central y básico de la instalación. En las dos últimas décadas ha adquirido interés el empleo de tratamientos fisicoquímicos en sustitución del esquema precedente, más convencional. Una alternativa de este tipo, indicada para el tratamiento de efluentes municipales en núcleos de población inferior a los 50 000 habitantes, puede verse en la figura 4.1.

4.2.4 Aspectos económicos y legales de la depuración de las aguas

El coste de acondicionamiento del agua para su utilización como materia prima o servicio general en la industria supone un capítulo más dentro del coste de producción, por lo que su adscripción y tratamiento conceptual no ofrecen especial dificultad. En el caso de las aguas residuales, sin embargo, su depuración resulta una exigencia relacionada con la conservación del medio ambiente, en general, y de los recursos hídricos, en particular. La depuración del vertido carece de justificación económica directa para el responsable, pero se inscribe dentro de un marco en el que el coste social determina la conveniencia de su práctica. La obligatoriedad de depurar requiere, además, la existencia de una reglamentación legal al respecto.

La elaboración de criterios para el establecimiento de dichas reglamentaciones constituye un campo de especialidad en el que legisladores y técnicos han de colaborar estrechamente. En el aspecto concreto del establecimiento de límites de vertido, el problema se

enfoca desde dos perspectivas: La conservación de la calidad del medio receptor y la consideración de las posibilidades tecnológicas. La primera orientación conduce a la necesidad de fijar límites locales por contaminante, en tanto que para la segunda basta con definir la mejor tecnología disponible para cada tipo de efluente. Ambos criterios disponen de defensores y detractores. Baste citar el caso de EE. UU. como ejemplo de la sucesiva implantación práctica de uno u otro punto de vista. En dicho país, la política de límites basada en la mejor tecnología disponible comienza a sustituir, a partir de 1972, a la basada en la calidad del agua del medio receptor, que databa de 1960. El nuevo sistema se presenta como más operativo y más justo para el conjunto de emisores. Se pretende, además, que sea la fuerza impulsora hacia un hipotético objetivo final de descarga cero.

En la economía de la depuración de las aguas juega un papel fundamental la posibilidad de integración. El tratamiento conjunto de distintos efluentes industriales e incluso de efluentes domésticos permite aprovechar las ventajas de la economía de escala y, en algunos casos, los beneficios técnicos derivados de efectos sinérgicos de carácter fisicoquímico. La situación contraria, es decir, la presencia de efectos antagónicos, resulta, asimismo, posible, por lo que el tratamiento integrado obliga a un estudio detenido de las características de cada efluente, a fin de establecer incompa-tibilidades de carácter técnico. Dentro de una misma planta, la segregación de corrien-tes, en función de su composición y características, contribuye a mejorar los resultados técnico-económicos de la depuración cuando evita diluciones que perjudican la eficacia de los tratamientos y suponen un incremento del consumo de reactivos y/o energía.

La posibilidad de reutilización de las aguas tratadas constituye un aspecto de creciente importancia en relación con la economía de la depuración. En la industria, algunos sectores tradicionalmente característicos por su elevado consumo de agua y su potencial contaminante consiguen en la actualidad altos niveles de reutilización. Las fábricas de pasta y papel son un ejemplo representativo en este sentido. En cuanto a los efluentes de las plantas municipales de tratamiento se ha practicado su reutilización para riego en áreas recreativas y residenciales, así como en ciertos usos agrícolas. En algunos supuestos resulta incluso posible el empleo directo de las aguas residuales, sin tratamiento previo. La reutilización para usos domésticos resulta más problemática.

Aunque no se practica por el momento, existe en EE. UU. un ambicioso proyecto para la ciudad de Denver que incluye una planta de demostración con capacidad para 3500 m^3/día. La planta responde básicamente al esquema de la figura 4.1 con la incorporación de algunas operaciones, como intercambio iónico, ósmosis inversa y ozonización.

4.3 EL AGUA COMO MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

La descomposición del agua, directamente o por reacción con los constituyentes de otras materias primas, conduce a la obtención de H_2 como producto más noble. La producción industrial de H_2 se lleva a cabo en la actualidad, en su gran mayoría, por *reformado*, mediante vapor de agua, de gas natural o nafta, por *combustión parcial* de fracciones petrolíferas, normalmente pesadas, o por *gasificación* de carbones. Tanto en el reformado, como en la gasificación, donde el agua participa en la reacción, el H_2 derivado de la misma suplementa al resultante de la descomposición de materias

primas hidrocarbonadas, económicamente de mucha mayor significación. El estudio de estos procesos se incluye, por tanto, en los temas correspondientes a las citadas materias primas. En este capítulo se trata la descomposición directa del H_2O por vía electroquímica, como método de producción de H_2, que, a pesar de su pequeña contribución relativa (inferior al 3% de la producción actual de H_2), presenta un renovado interés de cara a una futura economía energética en la que el H_2 parece llamado a desempeñar un papel preponderante. En esa perspectiva, resulta obvia la necesidad de independizar la producción de H_2 de los combustibles fósiles cuya sustitución se pretende y, en este sentido, la electrólisis del H_2O constituye un firme candidato. La descomposición del agua por vía termoquímica se tratará también, brevemente.

4.3.1 La electrólisis del agua

La descomposición del agua en sus constituyentes, H_2 y O_2, requiere el empleo de un aporte energético equivalente a la entalpía de formación, que es de 68,3 kcal/mol a 25 °C. No obstante, sólo la fracción correspondiente a la energía libre de formación (ΔG; 56,7 kcal/mol a 25 °C) ha de suministrarse en forma de trabajo útil. El resto, $T \cdot \Delta S$, lo recibe el sistema en forma de calor.

El potencial mínimo teórico para la descomposición reversible del agua (potencial reversible) se obtiene de:

$$\Delta G = n \cdot F \cdot E = 2 \cdot 96\,540 \cdot E,$$

de donde E resulta 1,23 V a 25 °C.

El potencial correspondiente a un aporte energético igual a ΔH, es , a 25 °C, de 1,48 V. Entre ambas diferencias de potencial, la descomposición del agua requiere un aporte calorífico y por encima del valor termoneutro, transcurre con liberación de calor. En la práctica, las pérdidas de energía eléctrica correspondientes a la caída óhmica en el electrolito y en lo propios electrodos, así como la necesidad de vencer las sobretensiones de polarización en la superficie de los mismos, obligan a trabajar a diferencias de potencial sensiblemente por encima del nivel termoneutro, comprendidas, entre 1,8 y 2,2 V/célula.

Los productos de la electrólisis se desprenden de la superficie de los electrodos en forma de burbujas de gas, lo que, unido a las diferencias entre la concentración iónica en el baño y en la interfase electródica, origina los fenómenos de polarización responsables de la sobretensión correspondiente. El valor de la misma depende de condiciones operativas, como la temperatura, la densidad de corriente y la concentración de electrolito y de factores de diseño como la naturaleza de los electrodos, su geometría y la separación entre los mismos. Un aumento de la tempertaura de trabajo disminuye la sobretensión de polarización, en tanto que ésta aumenta con la densidad de corriente. Los compartimientos electródicos, necesariamente estrechos para reducir la caída óhmica, han de diseñarse con una alta relación longitud/altura, para facilitar el desprendimiento de los productos gaseosos, que provocan fenómenos de polarización. La circulación del electrolito a través de la célula tiene asimismo gran importancia en este sentido. En cuanto al material electródico, el empleo de Ni para el ánodo y Fe para el cátodo conduce a una sobretensión total de 0,38 V, y se considera una combinación óptima desde el punto de vista técnico-económico. El empleo de Ni como ánodo obliga a acondicionar el agua para eliminar en la misma la presencia de Cl^- y SO_4^{2-}, cuya descarga resulta particularmente corrosiva. La incorporación de

agentes catalíticos para reducir la sobretensión de polarización constituye una práctica frecuente en la actualidad.

En cada célula, la caída óhmica producida en el baño al paso de la corriente viene dada por:

$$e = IR = I(R_1 + R_2) = I\left(\rho_1 \frac{L_1}{S_1} + \rho_2 \frac{L_2}{S_2}\right),$$

donde L y S constituyen el espesor y la sección de paso, ρ la resistividad y los subíndices 1 y 2 hacen referencia al electrolito y al diafragma, respectivamente. Si $S_1 = S_2 = S$, que es lo habitual, la expresión anterior se reduce a:

$$e = \frac{I}{S}(\rho_1 L_1 + \rho_2 L_2)$$

Se deduce la conveniencia de reducir al máximo el espacio entre electrodos, el espesor del diafragma y la densidad de corriente (I/S) y aumentar la conductividad del electrolito y el diafragma. Todo ello tiene, no obstante, sus límites técnicos y económicos.

La buena conductividad del diafragma y su espesor, que ha de ser lo menor posible, han de compatibilizarse con una adecuada resistencia mecánica y una impermeabilidad que evite la mezcla de los productos de la electrólisis, con la consiguiente impurificación y el riesgo de formación de mezclas explosivas. Los diafragmas se construyen normalmente de amianto sobre tela metálica. También se emplean chapas metálicas de Ni de 0,1 mm de espesor, con perforaciones capilares ($1000/cm^2$).

La reducción del espesor del espacio electródico obliga, como se ha indicado, a diseños con una geometría adecuada para evitar una elevada concentración de burbujas, de efectos negativos tanto para la sobretensión de polarización como para la caída óhmica. En cuanto a la conductividad del baño, se favorece a mayores temperaturas y altas concentraciones de electrolito. El aumento de temperatura resulta también beneficioso en relación con el potencial reversible (ΔG disminuye al aumentar T) y con la sobretensión de polarización, como se indicó anteriormente. La corrosividad y la evaporación imponen límites técnico-económicos a ambas variables. En la práctica se opera con disoluciones de KOH de concentración entre 25 y 30% y a temperaturas de hasta 70 °C. En general, los baños trabajan cerrados, pero existen instalaciones en las que los electrolizadores operan abiertos al aire, en cuyo caso se utiliza como electrolito NaOH en lugar de KOH.

Finalmente, la densidad de corriente resulta un compromiso económico entre los costes energéticos y los derivados del inmovilizado. Como se ha indicado, una mayor densidad de corriente conduce a un incremento de la sobretensión por caída óhmica en el baño y por polarización. Por su parte, para una capacidad de producción definida, el valor de I queda fijado y la densidad de corriente viene determinada por la superficie electródica. Menores densidades de corriente suponen mayores superficies de electrodo, lo que se traduce en una mayor inversión y el consiguiente aumento de los costes derivados (amortización, mantenimiento, costes financieros). En la actualidad, se suele operar a densidades de corriente comprendidas entre 0,1 y 0,5 A/cm^2.

4.3.1.1 Rendimiento energético de la electrólisis del agua

Para caracterizar el funcionamiento de los electrolizadores desde el punto de vista del consumo energético y el rendimiento se utilizan distintos índices:

El *consumo energético* unitario, que, como su nombre indica, expresa la cantidad de energía consumida por el aparato para producir una unidad de producto. Sus unidades más corrientes son kWh/kg ó kWh/m^3. Su inverso representa la cantidad de

producto que puede obtenerse con 1 kWh de energía y se conoce como *rendimiento de la energía*.

El *rendimiento energético* mide la relación entre el trabajo útil teóricamente necesario (energía libre) y la energía eléctrica utilizada en la práctica para obtener una cantidad determinada de producto. Se define una *eficiencia energética* (*eficiencia térmica*), a partir de la energía almacenada en el H_2 producto (normalmente su poder calorífico inferior) y la consumida para la obtención del mismo. En las plantas comerciales este índice es del 50 al 75%. Por último, el *rendimiento de la corriente* representa el cociente entre la cantidad de electricidad teóricamente necesaria y la realmente empleada para obtener una determinada cantidad de producto. En la electrólisis del H_2O este rendimiento es elevado, dada la ausencia de reacciones secundarias.

4.3.1.2 Electrolizadores comerciales

En la actualidad existen dos conceptos básicos de electrolizadores: Los de *electrolito en disolución* y los de *electrolito polímero sólido*.

Los primeros constituyen el tipo de diseño más utilizado hasta ahora a nivel comercial; la disposición y forma de conexión de los electrodos permite clasificarlos en electrolizadores *de célula* y los *de filtro-prensa*.

a) Los de célula se representan esquemáticamente en la figura 4.2; se conocen también como electrolizadores de tanque o de electrodos monopolares. Cada célula está constituida por un cátodo y un ánodo, con su correspondiente espacio para el electrolito, separados entre sí por un diafragma que suele ser una bolsa que rodea al electrodo con lo que, en realidad, se dispone de doble diafragma. Las células se conectan en paralelo y se disponen en el interior de un tanque común o módulo. El número de módulos necesario para alcanzar la capacidad de producción deseada constituye la instalación electrolítica. La diferencia de potencial en cada módulo es la misma que la existente en cada una de las células que lo integran. El H_2 y el O_2 se recogen en sendos conductos conectados a los espacios catódico y anódico, respectivamente, de cada célula. Igualmente, todos los cátodos y ánodos van unidos a sendas barras conductoras comunes.

b) Por su parte, en los electrolizadores de filtro-prensa, llamados también bipolares, los electrodos están dispuestos en serie y funcionan como ánodo por una cara y cátodo por la opuesta. Entre cada dos láminas se coloca un diafragma y la conexión eléctrica se efectúa en los electrodos terminales, por lo que la tensión de trabajo es la suma de la existente en cada uno de los elementos. En la figura 4.3 se representa esquemáticamente este tipo de aparatos.

En ambos tipos de electrolizadores, el electrolito se hace circular de forma continua, para controlar su composición y extraer el calor producido en el proceso, a fin de mantener constante la temperatura del baño.

Los aparatos de filtro-prensa ocupan menos espacio para una misma capacidad, pero son más caros de instalación y su mantenimiento resulta más complicado, si bien son de conexión más simple. Algunos modelos operan a presiones superiores, con lo que los gases se obtienen comprimidos. La temperatura de trabajo suele ser también algo mayor y el rendimiento energético, en general, superior. La pureza del H_2 producido es ligeramente más alta en los electrolizadores de tipo tanque.

En la actualidad se utilizan más los aparatos de filtro-prensa. La tabla 4.2 recoge las características de funcionamiento de distintos electrolizadores comerciales.

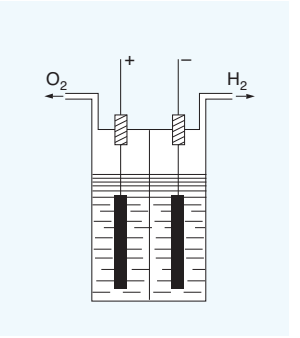


Figura 4.2 Célula unipolar (de diafragma).

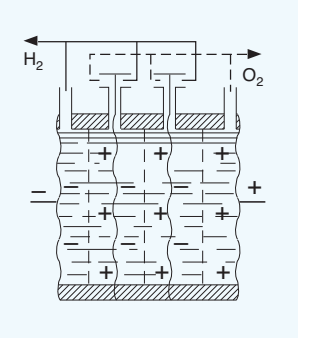


Figura 4.3 Batería bipolar de tres elementos.

Tabla 4.2 Características de funcionamiento de distintos electrolizadores comerciales.

Fabricante	Tipo	Potencial de trabajo (V/célula)	Densidad de corriente (A/cm^2)	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Eficiencia energética (%)*
Bamag	Filtro-prensa	1,92	0,25	80	1	67
Comico	Monopolar	2,10	0,08	60	1	58
De Nora	Filtro-prensa	1,85	0,30	70	1	69
Electrolyzer	Monopolar	2,04	0,21	70	1	64
Lurgi	Filtro-prensa	1,84	0,21	95	30	71
Norsk-Hydro	Filtro-prensa	1,87	0,15	80	1	70
Teledyne	Filtro-prensa	1,84	0,43	82	6	71

* Referida al poder calorífico inferior del H_2.

La tecnología de electrolito polímero sólido comenzó a desarrollarse a principios de los 70, por General Electric, dentro del Programa Espacial estadounidense. En este diseño, el electrolito es una lámina de polímero que permite alta conductividad iónica. El electrolizador de General Electric utiliza un polímero de ácido perfluorosulfónico. Dos finas láminas, una a base de platino y la otra de una aleación especial con catalizador incorporado, constituyen, respectivamente, el cátodo y el ánodo, situados uno a cada lado y a lo largo de la matriz plástica. El electrolizador recibe agua destilada como única alimentación y la alta conductividad se consigue por el movimiento de los iones H^+ hidratados a través de los grupos sulfónicos del polímero.

La elevada presión de trabajo (superior a 200 atm) y la posibilidad de operar a temperaturas de hasta 150 °C, sin problemas de corrosión, constituyen importantes ventajas técnicas de este sistema, que puede trabajar a tensiones inferiores a 1,8 V con densidades de co-rriente de hasta 3 A/cm^2.

El electrolizador de Life Systems presenta ciertas similitudes con el anterior. En este caso, el electrolito, una disolución de KOH al 35%, está soportado sobre una matriz porosa situada entre las dos láminas electródicas, que incorporan un catalizador en su composición. El agua se alimenta en forma de vapor, como resultado de la diferencia de presión

Tabla 4.3 Inmovilizado de plantas de electrólisis de agua.

Fabricante	Electrolizador (toneladas de H_2/día)	Capacidad de la planta (toneladas H_2/día)	Inmovilizado de la planta (millones de ptas.)*
Bamag	Bamag	7,6	450
Lurgi	Zdansky-Lonza	25	1800
Norsk-Hydro	Hydro-Pechkranz	95	6600
Teledyne	Electra Cell	25	1200

* Actualizados a comienzos de 1992.

entre la cámara de alimentación y la célula electrolítica. En la actualidad, el sistema opera próximo a las 60 atm de presión y a una temperatura de hasta 105 °C, con una densidad de corriente de 0,65 A/cm^2, compatible con una tensión de trabajo de 1,84 V.

Ninguno de estos dos sistemas se ha comercializado hasta la fecha para la producción de H_2 a gran escala, pero se han construido unidades para usos espaciales en EE. UU.

4.3.1.3 Economía de la electrólisis del agua

El coste de producción de H_2 electrolítico se puede expresar en función de dos factores básicos, la inversión y el consumo de energía eléctrica. La contribución relativa del segundo puede alcanzar el 75%. El inmovilizado necesario varía, desde luego, con las características técnicas de los electrolizadores empleados, pero depende, en buena medida, del tamaño y naturaleza de los electrodos.

Como dato representativo, la inversión necesaria en una planta de electrólisis de agua se sitúa dentro de un intervalo de 50 a 70 millones de pesetas por cada tonelada de H_2/día de capacidad instalada. La tabla 4.3 recoge algunas cifras en relación con este punto. En todos los casos tabulados los electrolizadores son de filtro-prensa.

En cuanto a los costes energéticos, para un electrolizador que opere a una tensión muy favorable en la actualidad, de 1,8 V, y un rendimiento de la corriente del 100%, nivel muy próximo al alcanzado en la práctica, el consumo de energía eléctrica supone 48,3 kWh/kg H_2, lo que, incluso a un coste muy favorable, de 5 ptas./kWh representaría ya más de 240 ptas./kg de H_2, sólo por este concepto, sin contar con las pérdidas asociadas a la rectificación y transformación de la corriente. La electrólisis del agua, no puede, por tanto, competir con los procedimientos más implantados en la actualidad para la producción industrial de H_2, no se estudian en otros capítulos.

Teniendo en cuenta los dos factores básicos, consumo energético e inversión, antes señalados, la evolución tecnológica en la electrólisis del agua se orienta hacia la posibilidad de compatibilizar tensiones de trabajo cada vez más pequeñas con mayores densidades de corriente, buscando una reducción del coste energético con menores superficies de electrodo. El problema no es sencillo, ya que, como se ha visto anteriormente, el aumento de la densidad de corriente resulta desfavorable tanto para la caída óhmica como para la sobretensión de polarización. La posibilidad técnica de operar a temperaturas más altas y la incorporación de catalizadores en los electrodos y en el propio electrolito son dos soluciones fundamentales en este sentido. Asimismo, la reducción progresiva del espesor de electrolito (separación entre electrodos) y el diseño de mejores diafragmas constituyen direcciones esenciales

Tabla 4.4 Principales instalaciones de producción de H_2 electrolítico.

Compañía	Tipo electrolizador	Capacidad (toneladas de H_2/día)	Lugar	Año de entrada en funcionamiento
Comico	Monopolar	35	Trail (Canadá)	1939
Lurgi	Filtro-prensa	10	Cuzco (Perú)	1958
De Nora	Filtro-prensa	65	Nangal (India)	1958
Demag-Elet.	Filtro-prensa	80	Asuán (Egipto)	1960
Norsk-Hydro	Filtro-prensa	130	Rjaken (Noruega)	1965
Electrolyzer	Monopolar	0,5	Alabama (EE. UU.)	1971

para rebajar la tensión de trabajo. Su aplicación práctica pasa por la mejora de las condiciones de circulación en el baño.

Pueden considerarse tres etapas en el diseño de los electrolizadores: La primera se caracteriza por tensiones de trabajo no inferiores a 2 V, en general, con densidades de corriente que no superaban los 0,2 A/cm^2. En los últimos 30 años se ha conseguido situar dichas variables operativas en torno a 1,8 V y hasta 0,6 A/cm^2, respectivamente. En la presente década, los sistemas de electrolito polímero sólido se presentan como capaces de combinar tensiones entre 1,4 y 1,5 V con densidades de corrientes entre 0,6 y 1 A/cm^2. General Electric anunciaba a finales de los 70, el proyecto de una planta de demostración de 5 MW de potencia eléctrica instalada. Entre otros objetivos de su programa figuraban, entonces, los de alcanzar rendimientos energéticos del 85%, una vida media de 40 000 h de operación para los electrolizadores y un período de viabilidad tecnológica de 20 años para la planta.

Con la electrólisis del agua a altas temperaturas — *a temperatura crítica*—, se trata de disminuir el consumo de energía eléctrica. Siguen esta investigación Westinghouse, en EE. UU., y Donier, en Alemania, sin que se haya desarrollado hasta la fecha ningún sistema comercial.

4.3.1.4 La electrólisis del agua en la producción actual de hidrógeno

La producción total de H_2 en el mundo se sitúa, en la actualidad, por encima de los 25 millones toneladas/año, que se consumen, en más de un 98%, para usos cautivos, en la propia instalación, de la que la planta de H_2 representa un componente.

La principal aplicación del H_2 (50%) es su empleo como materia prima en la producción de NH_3. Entre un 35 y un 40% del consumo total de H_2 se utiliza en procesos de refino de petróleo, como hidrocraqueo, hidrodesulfuración y refino de lubricantes. El 10 al 15% restante se destina a la fabricación de metanol (la mayor parte), ciclohexano, oxoalcoholes, anilina. La electrólisis no tiene en estos casos ninguna representación; son los hidrocarburos la materia prima utilizada. Ciertas aplicaciones de menor cuantía relativa, en las industrias metalúrgica, electrónica y de alimentación (hidrogenación de grasas vegetales) constituyen algunos de los mercados más importantes del H_2 electrolítico.

La electrólisis del agua contribuye hoy día con menos del 2% del H_2 total producido en el mundo. Naturalmente, dicha producción electrolítica todavía superviviente es posible donde el coste de la energía eléctrica es muy favorable. La tabla 4.4 recoge algunas de las plantas más importantes del mundo, situadas todas ellas en lugares donde se dispone de energía hidroeléctrica, susceptible de utilización en horas de

consumo reducido, a muy bajo coste. La integración de las plantas electrolíticas en grandes centrales hidroeléctricas es una práctica corriente.

En España producen H_2 por electrólisis del agua siete empresas, en cantidad total de muy escasa significación relativa frente al total.

4.3.2 Descomposición del agua en ciclos termoquímicos

La energía que ha de aportarse en forma de trabajo útil (ΔG) para descomponer el agua en sus constituyentes, H_2 y O_2, disminuye al aumentar la temperatura y se hace nula en torno a los 4000 °C, con lo que a dicha temperatura sería teóricamente posible la descomposición del agua por vía exclusivamente térmica, lo que eliminaría la importante pérdida de rendimiento asociada a la obtención de energía eléctrica cuando en ésta se utiliza un combustible como fuente primaria. No obstante, la temperatura indicada resulta más que disuasoria desde un punto de vista técnico. La descomposición térmica del agua, para resultar viable, habrá de practicarse a temperaturas razonablemente accesibles y disponibles en la práctica. Las vías investigadas hasta ahora en este campo se mueven entre 700-900 °C, accesibles en los reactores nucleares. Para rebajar la temperatura de trabajo hasta dichos niveles se ha propuesto el empleo de distintas combinaciones de reacciones químicas, cuyo resultado neto es la descomposición del agua y la recuperación de los restantes reactivos. Estos ciclos termoquímicos no han sido todavía desarrollados a escala comercial, en ningún caso, y se prevé que no lo serán antes del año 2000.

No obstante, su interés potencial se confirma por la atención investigadora que se les dedica, lo que justifica una breve exposición de alguno de los más importantes.

Cabe destacar, por su carácter pionero y sus posibilidades técnicas, en principio, el propuesto por Euratom (Ispra, Italia), en 1970, bajo el nombre de "Mark 1". Responde al siguiente esquema de reacciones:

$$CaBr_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2\,HB \qquad (730\ ^\circ C)$$

$$Hg + 2\,HBr \longrightarrow HgBr_2 + H_2 \qquad (250\ ^\circ C)$$

$$HgBr_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaBr_2 + HgO + H_2O \qquad (200\ ^\circ C)$$

$$HgO \longrightarrow Hg + 1/2\,O_2 \qquad (600\ ^\circ C)$$

A las asequibles temperaturas de trabajo une este ciclo la facilidad de separación de los productos y la recuperación prácticamente total de los reactivos, pero ha de manipular HBr y mercurio, con el riesgo de contaminación correspondiente.

El "Mark 9", también desarrollado por Euratom, procede de acuerdo con el esquema siguiente:

$$6\,FeCl_2 + 8\,H_2O \longrightarrow 2\,Fe_3O_4 + 12\,HCl + 2\,H_2 \qquad (650\ ^\circ C)$$

$$2\,Fe_3O_4 + 3\,Cl_2 + 12\,HCl \longrightarrow 6\,FeCl_3 + 6\,H_2O + O_2 \qquad (175\ ^\circ C)$$

$$6\,FeCl_3 \longrightarrow 6\,FeCl_2 + 3\,Cl_2 \qquad (420\ ^\circ C)$$

Westinghouse ha propuesto el siguiente ciclo mixto, que combina una etapa electroquímica y otra termoquímica:

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + H_2 \qquad (25\ ^\circ C,\ \text{electrólisis})$$

$$H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_2 + 1/2\,O_2 \qquad (850\ ^\circ C)$$

Tabla 4.5 Explotación y disponibilidad de petróleo, gas natural y carbón.

Recurso	Existencias (miles de millones de tep)*	Consumo, 1989 (millones tep)	Vida estimada (años)	Emisión de CO_2, 1989 (millones de toneladas)	Metas Worldwatch Inst. 2030	
					Consumo (millones de tep)	Emisión CO_2 (millones de toneladas)
Petróleo	144	3098	45	8800	1500	4200
Gas natural	120	1707	70	3600	1750	3700
Carbón	550	2231	250	8800	240	1600

* 10^9 tep = 10^{16} kcal.

4.4 LA POSIBLE ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO PARA EL FUTURO

4.4.1 Bases de la especulación

La sucesivas crisis del petróleo, que conocen su primer episodio en 1973, han abierto una nueva etapa en la consideración de los recursos energéticos y su aprovechamiento racional. Por otra parte, problemas medioambientales de amplia repercusión internacional, como el aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera o la lluvia ácida, aparecen íntimamente relacionados con la estructura actual de consumo energético, basada en más de un 75% en el empleo de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural). La tabla 4.5 muestra algunos datos relacionados con la explotación de estos tres recursos. Junto a sus actuales existencias se indica la disponibilidad de cada uno, a su ritmo de consumo actual. Se incluyen datos sobre emisión de CO_2 a la atmósfera y las recomendaciones del Worldwatch Institute como metas para el año 2030.

Los datos de la tabla 4.5, un matiz más de lo expuesto en los capítulos 1 y 2, refuerzan la necesidad de introducir modificaciones importantes en la estructura de consumo energético en el mundo. A pesar de los resultados positivos de los trabajos de prospección en los últimos años y de una progresiva racionalización en el uso de la energía, que ha hecho que las cifras de consumo actuales y las previsiones para el futuro se hayan suavizado sensiblemente en relación con autorizados pronósticos anteriores, la reducción progresiva del consumo de petróleo como fuente de energía parece más que aconsejable, sobre todo teniendo en cuenta su importancia como materia prima para la industria química. Razones de carácter medioambiental, que en el caso del carbón resultan todavía más concluyentes, apoyan esta línea. En el caso del gas natural parece razonable una tendencia hacia la estabilización del consumo más que un crecimiento relativo sustancial del mismo. Un condicionante añadido de indudable importancia en el caso del petróleo y el gas natural, es la desigual distribución geográfica de dichos recursos. En concreto, más del 60% de las reservas explotables de crudo petrolífero se concentran en Oriente Medio.

Así las cosas, dejando aparte la oportunidad de aprovechar energías insuficientes por sí, como la geotérmica, la eólica y la mareomotriz, las soluciones futuras apuntan por un lado, hacia un desarrollo más efectivo de la energía de fisión (reactores reproductores) y la puesta a punto de la fusión nuclear, y por otro, hacia el aprovecha-

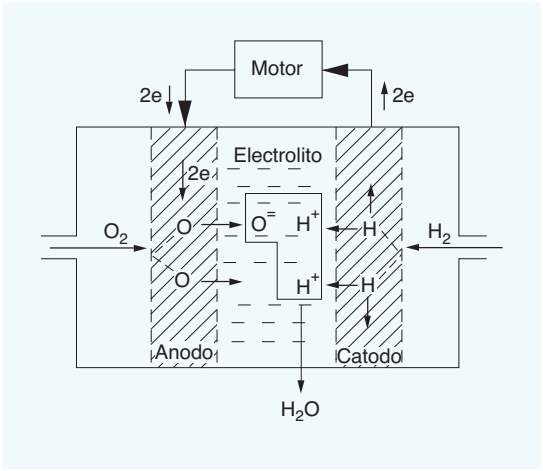


Figura 4.4 Esquema de una célula de combustión electroquímica basada en la reacción $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$.

miento de los recursos biomásicos renovables y de la energía solar, con el desarrollo de la tecnología para su aprovechamiento económico en aplicaciones que exijan altas temperaturas.

4.4.2 Posibilidades prácticas

Algunas propuestas para el futuro contemplan la implantación de *centrales nucleares* o *solares* en islas artificiales y lejanas. Esta ubicación reduciría los efectos potenciales de posibles accidentes catastróficos y facilitaría la disipación de calores residuales, en el caso de las primeras, y constituiría una solución razonable para los problemas de espacio que plantean las segundas. La energía producida a bajo coste en estas centrales se utilizaría para desalinizar agua de mar y obtener H_2 por electrólisis, a gran escala, cuyo transporte a los continentes y su distribución por tuberías puede competir favorablemente con el de la energía eléctrica producida en origen (de hecho, esta estrategia de transportar H_2 se puso en práctica en Italia frente a la distribución de energía eléctrica y ha vuelto a plantearse en las dos últimas décadas frente al transporte de petróleo).

En los puntos de consumo, el H_2 recibido podría utilizarse para cubrir las necesidades individuales, municipales o regionales de electricidad, calor, agua y energía para el transporte. La combustión cabe realizarla en su forma actual o en la forma electroquímica (*fuel cells*) representada en la figura 4.4 en las que se produce energía eléctrica según la reacción:

$$H_2 + \text{aire } (1/2\ O_2) \longrightarrow H_2O + \text{Energía eléctrica}$$

Resulta así que en el punto de aplicación se produce el proceso inverso al que tiene lugar en origen para la producción del H_2 por descomposición electroquímica del agua. El sistema presenta las condiciones ideales en el uso racional de los recursos: formar parte de un ciclo limpio, pues la combustión se produce sin residuos contaminantes, como CO, CO_2, hidrocarburos y partículas de carbón. El producto de la misma, el agua, se utilizaría por los consumidores, para volver finalmente a los mares.

Con rendimientos del 100%, se dispondría en el punto de aplicación de la misma cantidad de energía eléctrica que se utilizó en origen para la producción del H_2. Obviamente, esto no resulta posible por las pérdidas energéticas tanto en la electrólisis como en las células de combustión electroquímica y el consumo de energía asociado al transporte del H_2. En cuanto al agua producida, la cifra de consumo energético actual en el mundo ($3{,}9 \cdot 10^{11}$ GJ/año) equivale a unos 3000 millones de toneladas de H_2/año, o sea, 27 000 millones de m^3 de H_2O/año, lo que, teniendo en cuenta la población del Planeta (5300 millones de personas), supondría una cifra *per capita* inferior a 15 l/hab · día, muy por debajo del consumo actual, que, en países desarrollados y sólo para usos domésticos supera los 300 l/hab · día. El agua subproducto del sector energético sería, por tanto, una pequeña fracción de la cantidad total necesaria. La explotación de los recursos hídricos por procedimientos esencialmente similares a los actuales, seguiría, pues, siendo la vía usual en el futuro. Las previsiones actuales indican que para el año 2000 la población mundial se habrá incrementado en algo menos de un 20% y en materia de consumo energético, los pronósticos resultan más contradictorios y se han visto sucesivamente recortados. Recientemente se ha llegado, incluso, a proponer como metas para el año 2030 cifras que no superan a las actuales en más de un 25%, propuesta difícilmente compatible con las justas aspiraciones de los países subdesarrollados de alcanzar niveles de bienestar bastante más dignos que los actuales. En cualquier caso, y dado que la mejora de las condiciones de vida en amplias regiones del Planeta implicaría también notables aumentos del consumo *per capita* de agua, la situación expuesta no parece que pueda sufrir variaciones espectaculares.

Para las necesidades del transporte urbano e interurbano, la combinación célula electroquímica-motor eléctrico sería de gran interés, pues los rendimientos esperables de este acoplamiento podrían situarse en torno al 75%, notoriamente superiores a los obtenidos con la combustión del H_2 en motor de explosión. Cabe añadir que la temperatura de trabajo de las células de combustión electroquímica, inferior a los 50 °C, elimina la posibilidad de formación de gases nitrosos, contaminantes atmosféricos muy perjudiciales.

4.4.3 Otras consecuencias

Si algún día fuese realidad una situación como la expuesta, los cambios en la Industria Química serían de una gran importancia. Con H_2 abundante y barato, la Siderurgia podría prescindir del coque de hulla para reducir el mineral de hierro, con la consiguiente disminución de las inversiones necesarias. Hasta podría pensarse en la sustitución del petróleo y el gas natural, como materias primas químico-industriales, por la caliza, abundante y mucho más repartida: Por descomposición térmica de la misma, con el futuro H_2 como combustible barato, se obtendrían CO_2 y CaO; el segundo se destinaría a la fabricación de cementos y el CO_2 a la obtención de hidrocarburos, por versiones mejoradas de la antigua síntesis de Fischer-Tropsh (algunas ya desarrolladas y otras intensamente investigadas en la actualidad) o a través de la producción de metanol, cuya posterior transformación en hidrocarburos saturados

y aromáticos, mediante el empleo de catalizadores zeolíticos, ya se practica industrialmente. El propio metanol se presenta desde hace años como un componente de gran interés en mezclas carburantes.

La que aquí se ha llamado "economía del hidrógeno", que supone transformar en origen la energía eléctrica en H_2, por electrólisis, contaría con la ventaja, respecto de las centrales de hoy, de poder trabajar con altos coeficientes de utilización y una mayor economía de costes, ya que se podría utilizar continuamente la electricidad producida y no se sufrirían las oscilaciones de la demanda en la red.

Finalmente, ha de considerarse a favor de estas especulaciones la producción, en las centrales, como subproducto de la electrólisis del agua, del D_2O, que suministraría el deuterio con que alimentar los reactores de fusión termonuclear.

EJERCICIOS

1. Un agua contiene (mg/l): $CaCl_2 = 10$; $K_2SO_4 = 1{,}2$; $MgSO_4 = 12$; $FeCl_3 = 0{,}1$; $Ca(HCO_3)_2 = 30$. Calcúlese su dureza temporal y permanente. Razone si es potable y si se puede utilizar directamente para obtener H_2 por electrólisis.

2. ¿Cómo se relaciona la dureza de las aguas con la acidez y la alcalinidad? ¿Puede afectar la dureza del agua al contenido de oxígeno disuelto? ¿Qué factores pueden determinar ligeras variaciones del pH del agua de la red de suministro de invierno a verano?

3. El análisis de un agua revela la siguiente composición, en mg/l:

$Ca(HCO_3)_2$	52	$MgCl_2$	6
$CaCl_2$	43	NaCl	15
$CaSO_4$	3	$C_6H_5CH_3$	1
$Mg(HCO_3)_2$	36	$C_6H_5—NH—C_2H_5$	1
$Mg(HSO_3)_2$	9	Azúcares	25

Calcúlese su dureza total, permanente y temporal, en grados franceses, americanos y alemanes. Calcúlese, así mismo, la DQO teórica y la que cabría esperar en una determinación analítica por el método de Moore.

4. ¿Qué interpretación se puede dar a los siguientes datos?

a) Una muestra residual de origen urbano tiene una DBO de 600 mg/l y una DQO de 850 mg/l.

b) Un efluente industrial, con un caudal de 750 m^3/día equivale a una población de 150 personas.

c) El agua de un río presenta una concentración de oxígeno disuelto de 6,5 mg/l. Cinco kilómetros aguas abajo de un núcleo urbano de 2000 habitantes dicha concentración ha descendido a 1,2 mg/l.

d) Una muestra del agua de vertido de unos lavaderos industriales tiene una concentración de detergente de 23 mg/l. Al cabo de 5 días ha descendido a 12,5 mg/l y a los 10 días es de 7,2 mg/l.

5. Una ciudad de 4 millones de habitantes planea un programa de depuración de sus aguas residuales, para lo que se construirán 6 plantas depuradoras. Establezca un esquema tipo de dichas plantas y estime la capacidad media y la inversión aproximada por planta.

6. Una batería de 60 células bipolares produce 40 m^3 H_2/h, medido a 20 °C y seco. La tensión de trabajo es de 119 V y la intensidad alcanza 1500 A. Determínese: *a*) la caída óhmica por célula; *b*) el consumo energético unitario; *c*) el rendimiento de la corriente; *d*) el rendimiento energético.

7. Para un taller de hidrogenación de grasas se necesita proyectar una sección de electrólisis capaz de producir 50 kg H_2/día. Uno de los modelos de electrolizador ofertado, de tipo bipolar, presenta, según el frabricante, las siguientes opciones:

Densidad de corriente (A/dm^2 diafragma)	Tensión por elemento (V)	Rendimiento de la corriente (%)
5	1,80	99,0
8	1,85	98,8
15	1,90	98,6
18	1,95	98,3
25	2,15	97,8
40	2,35	97,0

El coste del aparato instalado se evalúa en 500 ptas/dm^2 de diagragma (una sola cara) más 200 000 ptas. Los costes fijos (amortización, conservación, seguros, etc.) más el resto de costes no energéticos se estiman, en conjunto, como un 25% del inmovilizado. Se dispone de energía eléctrica a 5 ptas/kWh. La planta operará 16 horas al día durante 300 días al año.

Defínase el aparato necesario, por la superficie de diafragma ótpima económica y el coste más favorable a que podrá obtenerse el H_2. La rentabilidad mínima que se fija en esta empresa a las inversiones es del 12% bruto anual.

8. Una planta electrolítica produce 3 toneladas/día de H_2 mediante aparatos de tipo tanque (monopolares), de 200 kW, que operan a 1,95 V, con un rendimiento energético del 61,5%, durante 12 h diarias. Estímese el inmovilizado de la planta, sabiendo que la densidad de corriente es de 0,25 A/cm^2 y el coste de los electrodos, que representa el 70% del total de la inversión, es de 30 000 ptas/m^2.

9. En la gasificación del carbón mediante vapor de agua se producen las dos reacciones básicas:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$
$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$
$$\overline{C + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2}$$

Compare, de forma somera, esta vía de descomponer el agua y la electrólisis, como precedimientos para la obtención industrial de H_2.

BIBLIOGRAFÍA

BROWN, L. R., "*State of The World*". Worldwatch Institute Report, W. W. Norton & Co., Nueva York (1991, 1992).

CASPER, M. S., "*Hydrogen Manufacture by Electrolysis, Thermal Decomposition and Unusual Techniques*". Noyes Data Corp, Park Ridge, N. J. (1978).

CATALÁN, J., "*Química del Agua*". Madrid, 1981 (2ª ed.).

ECKENFELDER, W. W., "*Principles of Water Quality management*". CBI Pub., Boston (1980).

FREEMAN, H. M. (Ed.). '*Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*". McGraw-Hill, Nueva York (1989).

GRAYSON, M. y ECKROTH, D. (Eds.)., "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*", 3ª ed., Vol. 12. John Wiley & Sons, Nueva York (1980).

HOLIDAY, A. D., "*Conserving and Reusing Water*",. *Chem. Eng*., **89** (8), 118 (1982).

HOCKING, M. B., "*Modern Chemical Technology and Emission Control*". Springer-Verlag, Berlín (1985).

LORA, F. y MIRO, J., "*Técnicas de Defensa del Medio Ambiente*", 2Vol. Labor, Barcelona (1978).

Mc AULIFE, C. A., "*Hydrogen and Energy*", Macmillan Press Ltd., Londres (1980).

VIESSMAN, W. y HAMMER, M. J., "*Water Supply and Pollution Control*", 4ª ed. Harper & Row Pub., Cambridge (1985).

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

5

LA HIDROSFERA II: EL AGUA DE MAR, FUENTE DE MATERIAS PRIMAS

Prof. Dr. FERNANDO MIRADA

5.1 Introducción
5.2 Obtención de agua potable
5.3 Separación de las sales disueltas
5.4 Industria química derivada del cloruro sódico
5.5 Comparación de los distintos métodos de electrólisis
5.6 Aplicaciones del cloro
5.7 Obtención de cloro sin sosa
5.8 Cloro y ácido clorhídrico
5.9 Contaminación del agua de mar
Ejercicios
Bibliografía

El mar tiene de todo; pero, generalmente, poco de casi todo.

5.1 INTRODUCCIÓN

El agua de mar está constituida por una compleja disolución de sustancias gaseosas, sales inorgánicas y especies orgánicas, en las que se han identificado, hasta el momento, al menos 75 elementos distintos, si bien podrían detectarse, aunque a bajas concentraciones, la casi totalidad de los elementos naturales conocidos.

En este capítulo se trata el aprovechamiento del agua de mar en sí, prescindiendo de su fauna, flora y plancton, que serán tratados con motivo del estudio de la biosfera.

Actualmente, el aprovechamiento del agua de mar se realiza según dos direcciones: la obtención de agua desalinizada y la separación y beneficio de las sales disueltas.

Existe una asombrosa analogía en la composición cualitativa y en la proporción relativa de los distintos componentes mayoritarios de las aguas de los diferentes mares, si bien la salinidad total varía de unos a otros.

> Se entiende por *salinidad* la cantidad total de materia sólida, en gramos, disuelta en un kilogramo de agua de mar, cuando todo el bromo y el iodo han sido reemplazados por el cloro equivalente, cuando todo el carbonato se ha convertido en óxido y cuando la materia orgánica se ha oxidado totalmente.

La tabla 5.1 recoge la composición del agua de los mares más accesibles a la industria química española, además de la del mar Muerto por su excepcional salinidad (22,30%).

Tabla 5.1 Composición porcentual de la fracción salina de las aguas de distintos mares.

Sales	Océano Atlántico	Mar Mediterráneo	Mar Muerto
Tanto por ciento en sales	3,63	3,87	22,3
ClNa	77,03	77,07	36,55
ClK	3,89	2,48	4,57
Cl_2Ca	-	-	12,38
Cl_2Mg	7,86	8,76	45,20
$BrNa + Br_2Mg$	1,30	0,49	0,85
SO_4Ca	4,63	2,76	0,45
SO_4Mg	5,29	8,34	-
$CO_3Ca + CO_3Mg$	-	0,10	-

En el agua de mar hay también otros muchos elementos, algunos valiosísimos, pero en tan poca proporción que no han podido ser separados económicamente. En concentra-

ciones del orden de 10^{-6} está la plata, por ejemplo; en concentraciones de 10^{-7} el I, B, Cu; de 10^{-8} el Au y Th; de 10^{-14} el Ra. El contenido total de Au es tal que a cada habitante de la Tierra nos corresponden unas 15 toneladas de este metal, si fueran viables su extracción y reparto. Algunos organismos concentran ciertos elementos en sus tejidos, lo que se ha aprovechado a veces para obtenerlos más favorablemente. Las algas concentran el iodo. En algunas algas existe Au en proporción de 10^{-5} (10 g/t).

En la actualidad, el origen y las características atribuidas al agua de mar se han explicado en casi todos sus términos. Mientras que los océanos se formaron por reacción de las rocas primitivas con sustancias volátiles destiladas desde el interior de la Tierra, casi todos los cationes y algunos aniones deben su presencia a la descomposición de los silicatos ígneos, y el resto de los aniones, a materias volátiles.

Partiendo de la composición base establecida hace miles de años, la actual aparece constante como una consecuencia del equilibrio entre el aporte de materiales desde la tierra y la atmósfera, y la salida por las vías de incorporación a los sedimentos o desorción de gases. Este equilibrio dinámico está regido por los de precipitación-disolución de un sistema complejo en el que se encuentran nueve fases fundamentales: agua, atmósfera, cuarzo, caliza, caolinita, illita, clorita, montmorillonita y dolomita.

5.2 OBTENCIÓN DE AGUA POTABLE

Paradójicamente, el agua, constituyente mayoritario del agua marina, se aprovecha como tal desde hace poco tiempo, concretamente desde que la falta de agua dulce presenta trágicos caracteres en muchas zonas de la Tierra.

Esta falta de agua dulce se debe, fundamentalmente, a la imperfecta distribución de los recursos y a la deficiente utilización, fomentadas día a día.

Por ello, se ha pensado en obtener agua utilizando el mar como materia prima abundante y económica, desalinizándola.

Entre las causas que fomentan la falta de agua dulce se encuentran:

a) El crecimiento de la población: la población en 1960 era de 3000 millones de habitantes y se estima que alcanzará la cifra de 6000 millones en el año 2000. Este crecimiento no afectará por igual a todas las regiones del globo. Se distribuirá de la siguiente forma: Europa, 50%; Norteamérica, 60%; Sudamérica, 200%; África, 100%.

b) El crecimiento de la industrialización: la industria es un importante consumidor de agua dulce, que utiliza de diversas formas:
- Como medio de conversión de energía (producción de vapor)
- Como fluido térmico para calefacción o refrigeración
- Como materia prima (obtención de hidrógeno)
- Como disolvente
- Como reactivo químico
- Como vehículo para el arrastre de residuos (el 90% de los vertidos industriales al medio ambiente se hace en forma hídrica).

c) Las necesidades de localización: ciertas industrias (yacimientos de minerales, petróleo, etc.) se encuentran en lugares desérticos escasos de agua dulce.

d) La elevación del nivel de vida: hoy día, el agua llega mediante conducciones a uno de cada diez hogares. El creciente aumento del nivel de vida elevará esta proporción de forma que se incrementrará la demanda de agua potable.

e) La contaminación: limita el consumo de agua desde corrientes asequibles pero impracticables por los vertidos. En la actualidad, las investigaciones se orientan más hacia evitar la contaminación industrial del agua disponible que hacia la obtención de agua dulce.

Los factores que influyen en el precio del agua desalinizada son: el tipo de proceso empleado, el precio de la energía, la capacidad instalada y el valor de los subproductos. Para la obtención de agua dulce a partir de agua marina se han propuesto los siguientes métodos:

A) Separación del agua
- Destilación (35 000-4)
  - Evaporadores de tubos largos
  - Destilación relámpago ("flash")
  - Destilación en lecho fluidizado
  - Destilación solar
- Congelación (35 000-0)
- Ósmosis inversa (35 000-500)
- Hidratos
- Extracción (10 000-500)

B) Separación de las sales
- Electrodiálisis (15 000-500)
- Cambio iónico (3000-10)
- Depuración química (35 000-400)

Las cifras entre paréntesis indican en partes por millón el contenido en sales antes y después del tratamiento.

El volumen que ocupa el agua en el volumen marino es treinta veces mayor que el de las sales disueltas, por lo que, termodinámicamente, exige menos consumo de energía separar las sales que separar el agua. Sin embargo, los métodos basados en la separación de las sales resultan más costosos por varias causas.

Las principales de estas causas son:
- Porque los procedimientos que separan el agua producen agua potable desde el primer momento cualquiera que sea su rendimiento y su capacidad, en cambio, los métodos que extraen las sales, no dejan el agua en condiciones de ser consumida hasta que han agotado prácticamente todo su contenido salino.
- Razones de orden técnico, como pueden ser:
  Fugas de corriente, en electrodiálisis.
  Coste de regeneración de la resina en el cambio iónico.
  Consumo de reactivos en los métodos de depuración química.

La comparación del consumo de energía para obtener 1 kg de agua (supuesta inicialmente a 15 °C) entre los tres métodos más extendidos de los que separan el agua, **destilación** (evaporación), **congelación** y **ósmosis inversa**, prescindiendo de los efectos ebulloscópicos y crioscópicos, conduce a los siguientes valores:

Evaporación:	Calor sensible	85 kcal/kg
	Calor latente	540 kcal/kg
	Total	625 kcal/kg
Congelación:	Calor sensible	15 kcal/kg
	Calor latente	80 kcal/kg
	Total	95 kcal/kg
Ósmosis inversa:		3 kcal/kg

El menor consumo de energía observado en el método de la ósmosis inversa se debe a que no requiere cambio de fase; sin embargo, este sistema plantea otros problemas adicionales de carácter técnico.

De los otros dos sistemas, evaporación y congelación, el menor cosumo de energía (casi siete veces) aconsejaría el empleo del segundo. Ahora bien, el elevado consumo de agua dulce en el lavado de las aguas madres que impregnan los cristales de hielo separados lo hace muy costoso, por lo que, en el momento actual, los procedimientos de evaporación y destilación son los más económicos. Por otra parte, estos métodos se benefician de la gran experiencia acumulada sobre la termodinámica del vapor de agua.

En los métodos que separan sales, el coste es función de la cantidad de sales a extraer. El agua será tanto más cara cuanto más pura. En cambio en los métodos de destilación, el coste del agua es prácticamente independiente de su contenido en sales.

5.2.1 Sistemas de separación del agua

5.2.1.1 El procedimiento de la destilación

Si de los n_1 moles de una solución acuosa, cuya presión de vapor es p_0, se eliminan n_1–n_2 moles de agua, quedan n_2 moles de una solución más concentrada cuya presión de vapor p será inferior a p_0. El trabajo necesario para esta operación será tanto mayor cuanto menor sea n_2, o sea, cuanto más se agote la solución, y también será mayor el rendimiento en agua. Al aumentar el rendimiento, se eleva el coste de la operación de separación del agua de la solución. Mas, por otra parte, cuanto más se agote la solución, menor será el volumen de la misma que debe ser bombeado para obtener una determinada cantidad de agua, lo que disminuye el coste en energía. El coste total de la operación (separación + bombeo) en función del rendimiento pasará, pues, por un mínimo que determinará el grado de agotamiento óptimo que debe darse a la solución.

Se describen seguidamente las formas que en la técnica se han dado a los cuatro procedimientos de destilación:

a) **Evaporadores de tubos largos**: En principio, el consumo básico de energía en cualquier proceso de este tipo sería la energía calorífica que se precisa para realizar el cambio de estado. Lógicamente, las 540 kcal/kg que corresponden al calor latente de vaporización del agua a 1 atm supondría, caso de tener que consumirse, un lastre insuperable para el procedimiento. Ello hace que todos los procesos basados en la evaporación típica operen en el régimen de economía del calor por reutilización del vapor de agua producido como agente de calefacción de una nueva evaporación a presión más baja.

En su forma más clásica, este sistema trabaja como evaporación con *múltiple efecto*, y corresponde, en lo sustancial, al esquema que se indica en la figura 5.1 para la variante "evaporadores de tubos largos". En el primer efecto se consume energía (vapor) para hacer hervir el agua de mar. La solución concentrada pasa al segundo efecto. El vapor producido en el primer efecto pasa al cuerpo del segundo efecto; allí se condensa cediendo calor latente a la salmuera, que continúa evaporando agua y concentrándose, y así sucesivamente en los demás efectos. El vapor condensado en el efecto "n" produce vacío en la cámara "n –1", lo que favorece la evaporación. Al aumentar el número de efectos disminuyen los costes de la energía (mejor aprovechamiento del calor) pero aumentan los costes derivados del inmovilizado por la mayor superficie instalada. El coste total presentará un mínimo (óptimo) para un número de efectos dado. Este óptimo corresponde, en las condiciones actuales, a unos doce efectos. Una instalación de este tipo, con doce efectos, fue

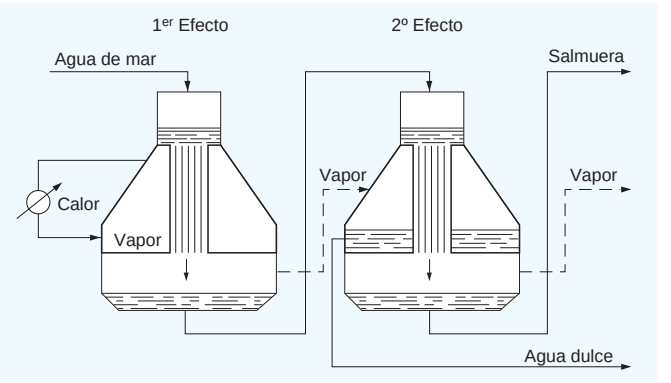


Figura 5.1 Evaporadores de tubos largos.

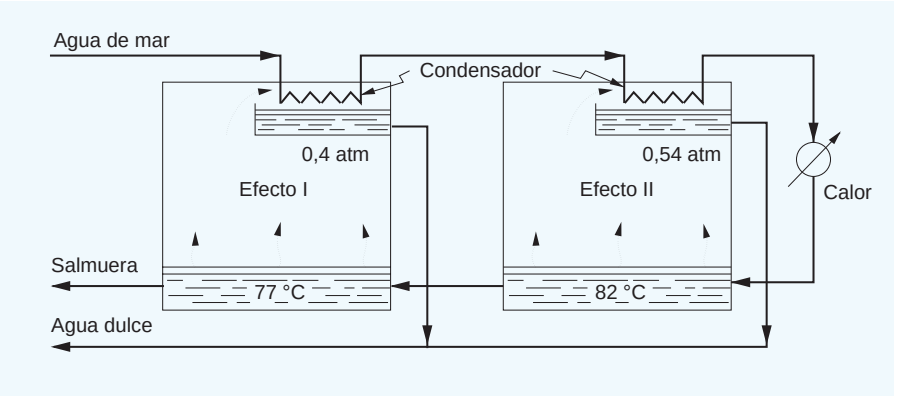


Figura 5.2 Destilador relámpago.

montada en Freeport (Texas) para una capacidad de 3800 m^3/día, produciendo un agua con 25-50 ppm y una salmuera residual de 140 000 ppm. La calefacción se verifica en el primer efecto con un vapor de agua a 140 °C. La temperatura del primer efecto es de 122 °C y la del último de 50 °C.

b) **Destilador relámpago o instantáneo (flash)**: En este tipo de sistemas la cesión del calor en la condensación del vapor de cada cámara al agua salina que entra se realiza con potenciales térmicos pequeños; además, el aporte del calor restante necesario para la evaporación se efectúa de forma previa en un cambiador único. Todo ello se traduce en un considerable ahorro energético. Su esquema se indica en la figura 5.2. El agua de mar, que constituye la alimentación, se precalienta circulando como fluido refrigerante en los condensadores del vapor producido. Una vez precalentada, entra en el primer efecto donde se evapora por el vacío producido al condensarse el vapor. En los demás efectos ocurre lo mismo. El agua entra en cada cámara encontrando en ella una presión inferior a la que corresponde al equilibrio líquido-vapor a la temperatura a la que se encuentra, sufriendo

una evaporación súbita. El número óptimo de etapas se estima en 30, habiéndose construido instalaciones que alcanzan las 52. En San Diego (California) se instaló una planta de este tipo con 26 etapas para una capacidad de 3800 m^3/día, produciendo agua dulce con 33 ppm y una salmuera con 70 000 ppm.

c) **Evaporadores de lecho fluidizado**: Aún no han salido de la fase de desarrollo. Se calienta un material sólido en un horno fluidizado mediante un combustible adecuado y el sólido caliente se pasa a un segundo lecho donde se encuentra la corriente de agua de mar, pulverizada, que se desea evaporar; el sólido, una vez frío, retorna al ciclo. Un esquema de este sistema se recoge en la figura 5.3.

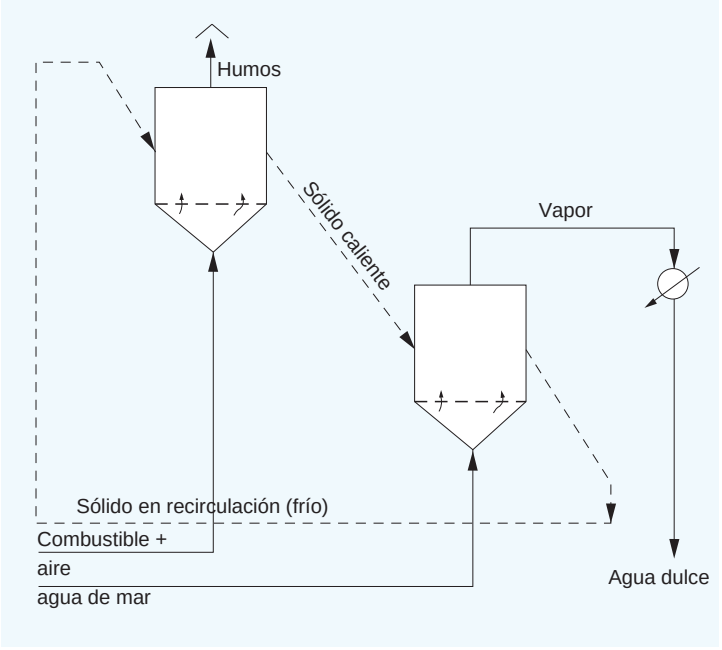


Figura 5.3 Evaporadores de lecho fluidizado.

d)**Evaporadores solares**: Estos procesos se fundamentan asimismo en la separación por la interfase gas-líquido, pero sin que se produzca una auténtica ebullición, sino tan sólo una evaporación hacia el aire no saturado motivada por un potencial de humedad que se fomenta por una ligera calefacción del agua de mar. Esa calefacción puede aprovechar la energía calorífica solar si se dispone el agua en balsas de gran desarrollo superficial sobre las que se crea una cámara húmeda limitada por planchas o películas de vidrio o materiales plásticos adecuados. El sistema se representa en la figura 5.4 para dos de las disposiciones en uso.

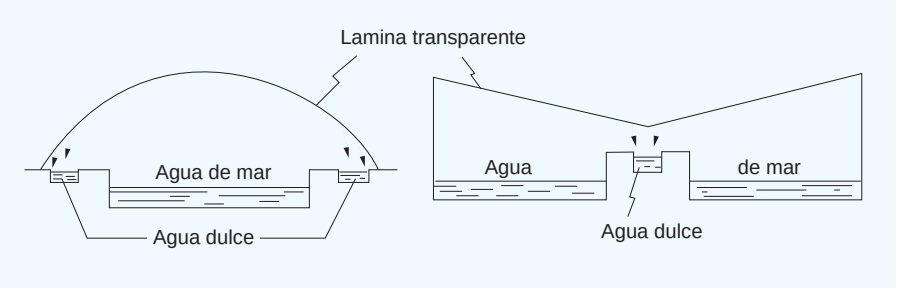


Figura 5.4 Evaporador solar.

A causa del pequeño potencial térmico existente entre el agua, que absorbe la energía calorífica que le llega, y la lámina transparente, que lo es muy especialmente a la energía radiante y además está en contacto por su cara externa con el ambiente, se produce la condensación del vapor sobre la cara interna en forma de pequeñas gotas que al engrosar, y gracias a la inclinación, resbalan hasta caer a unos canales dispuestos al efecto.

El sistema, del que existe un gran número de instalaciones funcionando en islas y costas desérticas, entraña dificultades en el aprovechamiento de la energía solar que, si pudiera lograrse con elevados rendimientos, supondría una fuente energética asombrosamente alta. Concretamente, se estima que la superficie de la Tierra recibe como promedio unas 450 $cal/m^2 \cdot$ día, valor que se eleva a 650 $cal/m^2 \cdot$ día en zonas secas y que supone una captación diaria por km^2 equivalente a la obtenible en la combustión de 7000 barriles de petróleo (Cap. 2).

Actualmente se centran los esfuerzos en superar los fenómenos de reflexión por la película transparente, por las gotas adheridas a ella, y por las superficies del agua y del fondo, así como los de radiación desde la masa de agua caliente hacia el exterior.

5.2.1.2 Procedimientos de congelación

La operación de estos procesos se basa en la creación de una interfase líquido-sólido permeable solamente al agua, por congelación de la misma. Los cristales de hielo así formados quedan flotando en la salmuera residual de la que deben separarse. Sin embargo, en la práctica, el hielo retiene cierta cantidad de sales de la disolución, en parte por oclusión, en parte por adherencia de líquido a su superficie. Ello obliga a que parte del agua dulce obtenida deba ser utilizada para el lavado de la superficie de los cristales.

Los sistemas utilizados en la práctica responden a dos tipos:

- De congelación de equilibrio bajo vacío.
- De congelación por evaporación de disolventes no miscibles con el agua (isobutano, *n*-butano, diclorometano, etc.).

Los problemas que pueden plantearse en estos métodos son: la separación de los cristales, el elevado consumo de agua dulce en el lavado de los cristales y la imposibilidad de construir plantas de elevada capacidad por condicionantes técnicos.

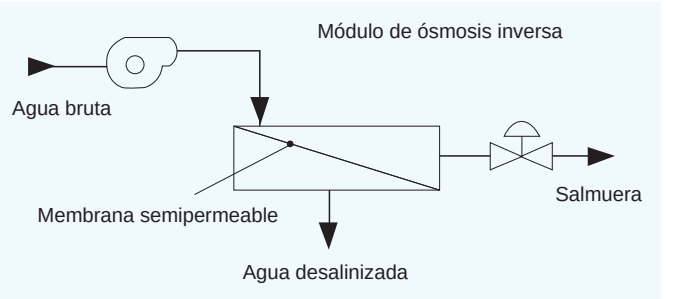


Figura 5.5 Esquema simplificado de una unidad de ósmosis inversa.

5.2.1.3 Ósmosis inversa

Se basa en hacer pasar agua salada, a presión, por una membrana selectiva que permite el paso del agua y no de las sales. Para ello, a la disolución —agua de mar—, se la encierra en una cámara limitada por una membrana semipermeable y se la somete a una presión mayor que la osmótica. Las membranas industriales retienen del 90 al 99% de todos los elementos minerales disueltos y el 100% de las materias coloidales más finas.

Las membranas se reúnen en unos elementos denominados módulos y el sistema de aplicación más sencillo consiste en poner en serie una bomba de alta presión y un módulo; el agua pura atraviesa la membrana bajo el efecto de la presión, mientras que un efluente concentrado (rechazo) se evacua en continuo por medio de una válvula de expansión. La relación entre el caudal de agua desalinizada y el caudal de alimentación se denomina conversión. La figura 5.5 recoge un esquema simplificado de funcionamiento.

El caudal de una membrana de ósmosis inversa es directamente proporcional a la presión eficaz (diferencia entre presión aplicada y presión osmótica), teniendo en cuenta que, en el mismo módulo, la concentración a lo largo de la membrana varía de la concentración de entrada a la máxima. Por lo tanto, para conseguir un flujo de agua desalinizada debe disponerse de una presión muy superior a la presión osmótica de rechazo. (Para salinidades de 35 000 mg/l, la presión osmótica se sitúa próxima a los 30 bar. En instalaciones industriales se trabaja con presiones entre 35 y 80 bar.)

A escala industrial la economía del proceso depende, fundamentalmente, de la configuración de la membrana y de la estabilidad en el tiempo del material elegido.

En la actualidad se comercializan dos tipos de membranas:

- Membranas de acetato de celuosa (mezclas mono, di y triacetato).
- Membranas de poliamidas aromáticas.

Las membranas de acetato de celulosa están especialmente indicadas para elevados flujos y se utilizan en forma de tubo; también como láminas planas arrolladas en espiral o en estructuras de fibras huecas.

Las membranas de poliamidas soportan menores flujos; sin embargo, se fabrican de forma que su superficie específica supera en quince veces la de las de acetato de celulosa, siendo elevada su resistencia a agentes químicos y biológicos, lo que les confiere excelente durabilidad.

Las unidades industriales se pueden montar según distintas disposiciones. La más sencilla consiste en la disposición en paralelo; todos los módulos operan bajo las mismas condiciones de presión y de conversión. Se utilizan para capacidades pequeñas.

En otras ocasiones, para aumentar el grado de conversión, se acude a la disposición en serie, en la que el rechazo de la primera etapa alimenta a los módulos de la segunda. Si lo que se busca es una elevada calidad puede utilizarse un tratamiento en dos etapas, denominado serie-producción, en el que la producción de la primera etapa se recoge y se trata nuevamente; el rechazo de la segunda, poco concentrado, se recircula a la entrada de la instalación.

Existen plantas en Arabia Saudita que alcanzan capacidades de tratamiento para desalinización de agua del mar de 60 000 m^3/día.

5.2.1.4 Formación de hidratos

Se basa en la posibilidad de obtener hidratos sólidos de combinación agua-derivados halogenados que se pueden separar de la salmuera y ser posteriormente descompuestos con recirculación del compuesto halogenado. Como agentes de hidratación se han utilizado los siguientes: diclorodifluormetano, dibromodifluormetano y 1,1-clorodifluoretano. Debe indicarse que la recuperación del calor de hidratación para la posterior descomposición del hidrato es fundamental para que el procedimiento sea económico.

5.2.1.5 Extracción con disolventes

Este método se basa en la separación de un sistema formado por el agua salina y un compuesto orgánico inmiscible en ella y en el que el agua pura es parcialmente miscible.

La característica fundamental de estos disolventes, aminas orgánicas generalmente, ha de ser, además de su baja solubilidad en el agua salada, su baja o nula toxicidad y su bajo coste, tener invertida su solubilidad en agua, es decir que la mutua solubilidad del sistema disminuya al aumentar la temperatura. Así, la extracción se realiza a baja temperatura y la separación se consigue al elevarla.

La limitación del procedimiento reside en que la concentración salina reduce la mutua solubilidad agua-disolvente, lo que motiva el aumento de las necesidades de disolvente. Por ello, el método no suele aplicarse, por razones económicas, para salinidades superiores a las 10 000 ppm.

5.2.2 Sistemas de separación de sales

5.2.2.1 Electrodiálisis

El fundamento de este método se centra en la limitación del movimiento de los iones disueltos en el agua hacia los electrodos de una célula por la colocación de unas membranas selectivas a aniones unas y a cationes otras, que se van alternando. La figura 5.6 muestra un esquema del procedimiento.

El electrolito móvil (agua salobre) circula entre haces de membranas arificiales paralelas. Las membranas aniónicas A (sólo permeables a los aniones) alternan con las membranas catiónicas C (permeables tan sólo a los cationes). En la construcción de tales membranas, de poliestirenodivinilbenceno sulfonado, es necesario conjugar dos factores

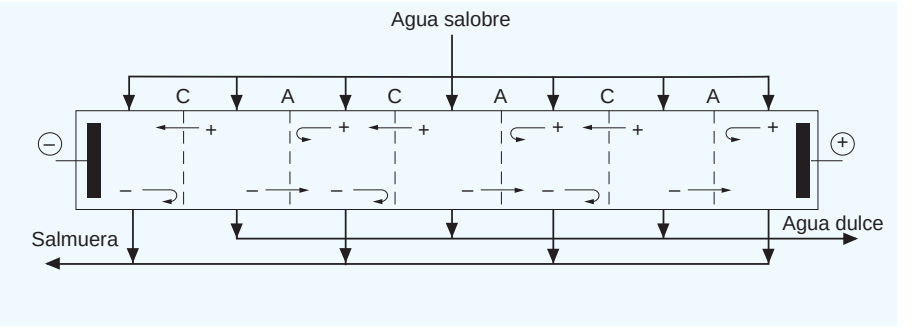


Figura 5.6 Electrodiálisis.

antagónicos: adecuada resistencia mecánica y buena difusión selectiva del ion deseado. A su paso por cada célula el agua pierde el 40% de su contenido en sales, mientras que se requieren de 0,6 a 0,8 kWh/kg de sal eliminado.

Es necesario un tratamiento previo de las aguas mediante oxidación y filtración en lecho de zeolitas para eliminar el Fe y el Mn disueltos.

Los principales inconvenientes del método son:

- La imposibilidad de conseguir aguas altamente desalinizadas, debido a la gran resistencia eléctrica que se produciría, lo que supondría elevadas pérdidas óhmicas.
- El aumento del coste que se produce al aumentar la salinidad, lo que limita la concentración de sales a la entrada a 20 000 ppm.
- La necesidad de pretratar el agua antes de someterla a electrodiálisis, con el fin de eliminar aquellas sales que pudieran precipitar en las cámaras de concentración.

Por todo ello, la electrodiálisis es un procedimiento que compite, en la actualidad, con el de ósmosis inversa.

5.2.2.2 Cambio iónico

Las exigentes condiciones que requieren las sustancias utilizadas como intercambiadores iónicos hacen que la salobridad máxima admitida para el agua a tratar no supere las 3500 ppm, lo que limita enormemente el procedimiento.

Un esquema general del mismo se recoge en la figura 5.7.

En la primera columna, una resina aniónica cambiadora en forma bicarbonatada $R-CO_3H$, retiene los aniones X^- liberando iones bicarbonato. En la segunda, una resina catiónica cambiadora $R'-H$, retiene los cationes liberando protones. En el medio se produce CO_2 por combinación de ambos iones:

$$CO_3H^- + H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

El agua, conteniendo CO_2, atraviesa una tercera columna cargada con resina aniónica en forma hidroxilada $R-OH$, donde tiene lugar la absorción del CO_2:

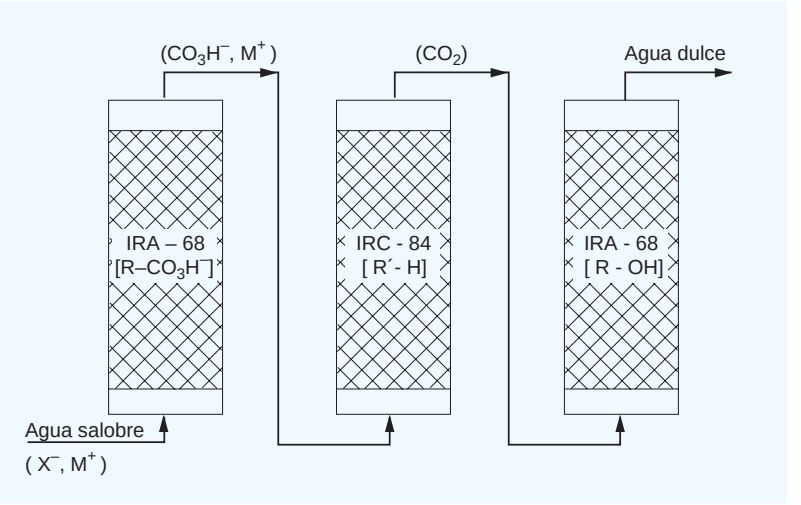


Figura 5.7 Procedimiento de cambio iónico.

$$R—OH + CO_2 \longrightarrow R—CO_3H$$

quedando esta columna para desempeñar la función de la primera, al invertir el sentido de la corriente. La resina aniónica se regenera con cal y la catiónica con ácido sulfúrico.

5.2.2.3 Depuración química

El procedimiento japonés Juen-Ikumo parece el más idóneo de cuantos métodos químicos se han propuesto para este fin.

Se comienza tratando el agua de mar con cloro y sulfato cúprico para precipitar la materia orgánica, que se filtra. La posterior adición de óxido de calcio y carbonato sódico permite precipitar los iones cloruro, sulfato, magnesio y calcio. El agua decantada de la operación anterior se trata con bicarbonato amónico, con lo que precipita el cloruro sódico. Finalmente, un tratamiento con carbón activo proporciona un agua con 200-300 ppm de sales. El carbón activo se regenera tratándolo con ácido clorhídrico y sosa cáustica. Un tratamiento ulterior de los lodos precipitados permite obtener cloruro amónico, sosa cáustica, hidróxido de magnesio y sulfato sódico como subproductos.

El procedimiento resulta un 50% más económico que la destilación, si bien no conduce a la obtención de un agua totalmente desprovista de sales. El gran inconveniente es la presencia de cobre en el agua obtenida.

5.2.3 Tendencias actuales en la técnica de potabilización del agua de mar

La tendencia actual en las instalaciones potabilizadoras se dirige a evitar el empleo de combustible sólo para evaporar el agua de mar. Resulta más económico para este fin el vapor de escape de las turbinas de las plantas generadoras de energía. Por eso,

a estas instalaciones se las denomina de doble intención. En el caso de las centrales nucleares el vapor de salida de la turbina de baja, antes de retornar al generador, se utiliza para calentar agua de mar.

5.3 SEPARACIÓN DE LAS SALES DISUELTAS

En aquellas zonas donde el índice de solación es elevado se utiliza la evaporación por exposición al Sol del agua contenida en el agua de mar (así ocurre en las costas de San Fernando, Cádiz y Torrevieja).

A veces se añaden al agua colorantes verdes (*solivap green*) para intensificar la absorción de la radiación solar. El agua se bombea a una serie de balsas, en laberinto, de poca profundidad, que ocupan centenares de hectáreas. A medida que el calor y el viento van concentrando la disolución aparecen precipitados distintos compuestos. Aparte el CO_3Ca y el $Fe(OH)_3$, que son los primeros en sedimentar por la relativa quietud de la corriente, después van apareciendo los que éstan seguidamente con sus campos de aplicación:

Densidad	Precipitado	Utilización
1,21	$SO_4Ca\ 2H_2O$	-
1,21-1,23	ClNa 96-98%	Alimentación
1,23-1,25	ClNa 92-95%	Industria
1,25-1,29	ClNa 92%	Salazones

El cloruro sódico obtenido es sólo dos tercios del inicial. Tiene importantísimas aplicaciones directas, como son: alimentación, conservación de alimentos y pieles, mezclas frigoríficas y como antihielo en las carreteras, esmaltado del gres, fotografía, metalurgia, preparación de colorantes y procesos de tinción de fibras, y en jabonería.

Como materia prima es de excepcional interés, pues de él se parte para obtener el cloro y sus derivados y el sodio y las sales sódicas, como se verá más adelante. Es pues cabeza de una poderosa rama de la Química Industrial.

La producción anual española de cloruro sódico es, aproximadamente, de 1 millón de toneladas, que en gran parte se exportan.

5.3.1 Aprovechamiento de las aguas madres

Las aguas madres contienen por litro, junto al ClNa no aprovechado,

120 g SO_4Mg	20 g ClK
150 g Cl_2Mg	15 g BrNa

y se pueden beneficiar según tres direcciones:

a) Continuando la evaporación para precipitar SO_4Mg y ClK, ambos impuros.

b) Precipitar $Mg(OH)_2$ con destino a la fabricación de MgO para refractarios o Mg (aleacciones ligeras), tratando el agua madre con cal o con dolomita calcinada (MgO + CaO).

c) Para precipitar el Br_2 previa liberación por tratamiento con cloro gas.

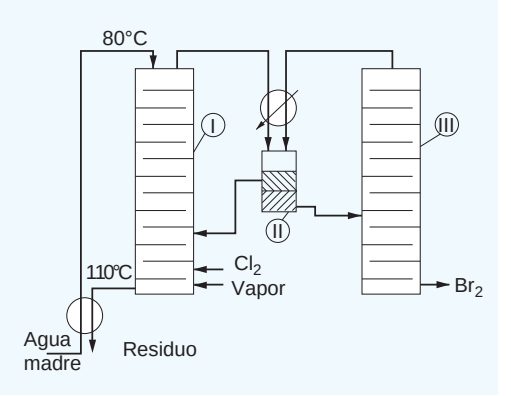


Figura 5.8 Método Kubiersky para la obtención de bromo.

5.3.2 Obtención de bromo

Se parte de las aguas madres, pero también directamente del agua de mar. Partiendo de las aguas madres se utiliza el método de Kubiersky:

$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + Br_2$$

cuyo diagrama de flujo se representa en la figura 5.8.

En la columna I se produce la liberación del Br_2 que se recoge en el condensador II, donde se separan una capa de disolución acuosa de Br_2, que vuelve a la columna, y otra de Br_2—Cl_2 que va a la columna III en la que se destila para obtener el bromo en cola. Por cada kilogramo de bromo se requiere 0,5 kg de cloro y 25 kg de vapor. El rendimiento en bromo es del 90%.

Para el agua de mar directa, y mejor, claro está, si las aguas están concentradas, se utiliza el método Dow, que se representa en el esquema de la figura 5.9.

En una primera columna (I) se ponen en contacto el agua, acidulada con SO_4H_2, con Cl_2 gas. El bromo liberado se arrastra con aire, y se recoge aquél en la columna II por lavado con disolución de CO_3Na_2 que lo retiene como BrNa + BrO_3Na. Esta disolución se descompone con SO_4H_2 en la columna III, condensándose por enfriamiento el Br_2 liberado en ella. Cada 100 m^3 de agua de mar se producen unos 6,8 kg de Br_2 y se requieren 125 m^3 de aire.

El bromo se emplea en fotografía (BrAg), en farmacia (bromuros) y en la síntesis de colorantes.

5.4 INDUSTRIA QUÍMICA DERIVADA DEL CLORURO SÓDICO

Como se indicó en el apartado anterior, todo el cloro y sus derivados y casi todo el sodio y sus derivados (sales, hidróxidos) se obtienen a partir del ClNa. Las técnicas seguidas han sido (por orden cronológico):

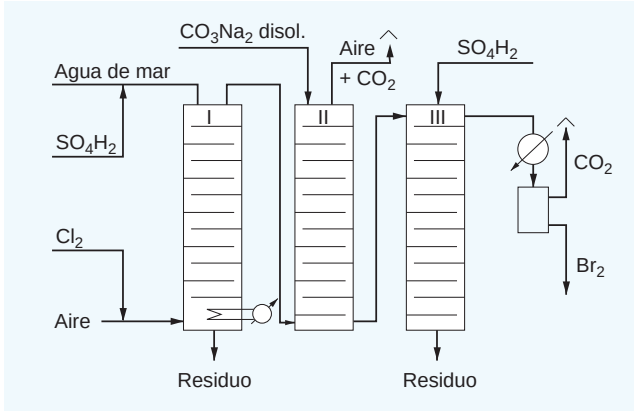


Figura 5.9 Procedimiento Dow para la obtención de bromo.

a) Descomposición con SO_4H_2 para obtener carbonato sódico (método Leblanc).
b) Descomposición con CO_3HNH_4 para producir carbonato sódico (método Solvay).
c) Descomposicón electrolítica de la sal fundida para obtener sodio metal (y Cl_2 como subproducto).
d) Descomposición electrolítica, vía acuosa, para obtener Cl_2, NaOH e H_2.

A continuación se estudiarán cada una de estas posibilidades de tan importante materia prima.

5.4.1 Descomposición del ClNa con SO_4H_2

Esta descomposición se considera que fue la desencadenante de la industria química en el mundo como se hizo notar en el capítulo 1. Fue Leblanc quien, utilizando la disponibilidad de SO_4H_2 —obtenido industrialmente en Inglaterra en 1736 y en Francia en 1760— propuso llegar al CO_3Na_2 por la vía siguiente:

$$2\ ClNa + SO_4H_2 \longrightarrow 2\ ClH + SO_4Na_2$$
$$SO_4Na_2 + 4\ C \longrightarrow 4\ CO + SNa_2$$
$$SNa_2 + CO_3Ca \longrightarrow SCa + CO_3Na_2$$

$$2\ ClNa + SO_4H_2 + 4\ C + CO_3Ca \longrightarrow 2\ ClH + 4\ CO + SCa + CO_3Na_2$$

El procedimiento tuvo éxito, aunque no su autor, que se suicidó en 1806, cuando sus fábricas producían en Francia 22 toneladas/día de CO_3Na_2.

El procedimiento Leblanc pudo realmente imponerse cuando se consiguió la recuperación del S del SCa para obtener SO_4H_2 que volvía al ciclo, y cuando se logró dar salida al ClH subproducto, a base de oxidarlo a Cl_2, y abrir un importante campo de aplicaciones para éste: decolorante, desinfectante, etc.

El problema técnico de esta oxidación se resolvió de varias maneras, destacando el método Deacon —oxidante el aire y Cl_2Cu catalizador— y el Weldon —oxidación de sales mangánicas, regenerables—. Al cloro se le encontraron pronto unas posibilidades de mercado que no eran —ni son— posibles para el ácido clorhídrico; su disolución alcalina, hipoclorito sódico, oxidante, fue pronto introducida como desinfectante y decolorante; por reacción con el hidróxido cálcico se obtuvieron los "polvos de gas" de fácil transporte; los cloratos comenzaron a emplearse para explosivos, etc. Sin embargo, la verdadera necesidad cubierta por el método Leblanc era la sosa, de ahí la facilidad con que el método Solvay pudo desplazarlo, tanto más cuanto que poco después la electrólisis de los cloruros alcalinos en disolución acuosa fue capaz de dar al mercado no sólo el Cl_2 que ya se había impuesto, sino gran parte de la sosa —en forma de NaOH— necesaria.

5.4.2 Descomposición del ClNa con CO_3HNH_4

El proceso se basa en la siguiente reacción que no es posible en forma directa:

$$2\ ClNa + CO_3Ca \longrightarrow CO_3Na_2 + Cl_2Ca$$

Los hermanos Solvay fueron capaces de llevarla a cabo a través de los ciclos siguientes, en un tiempo en el que aún no había sido formulada la ley de acción química de las masas:

1. Una disolución de ClNa se descompone con otra de CO_3HNH_4; se produce CO_3HNa, que precipita en el seno de la disolución del $ClNH_4$ también formado,

$$2\ ClNa + CO_3NH_4 \rightleftharpoons CO_3HNa + 2\ ClNH_4$$

   La disolución y el precipitado se separan por filtración.
2. El bicarbonato, por calefacción, pasa a carbonato sódico y de una corriente de CO_2 puro y húmedo que se recupera,

$$2\ CO_3HNa \longrightarrow CO_3Na_2 + CO_2 + H_2O$$

3. La disolución de $ClNH_4$ se descompone con disolución de Ca $(OH)_2$, en caliente, para regenerar el amoníaco que se utilizó como bicarbonato amónico,

$$2\ ClNH_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NH_3 + H_2O + Cl_2Ca$$

   La disolución acuosa de cloruro cálcico es un residuo de difícil aplicación.
4. La cal necesaria para la reacción anterior se produce por calcinación del CO_3Ca,

$$CO_3Ca \longrightarrow CaO + CO_2$$

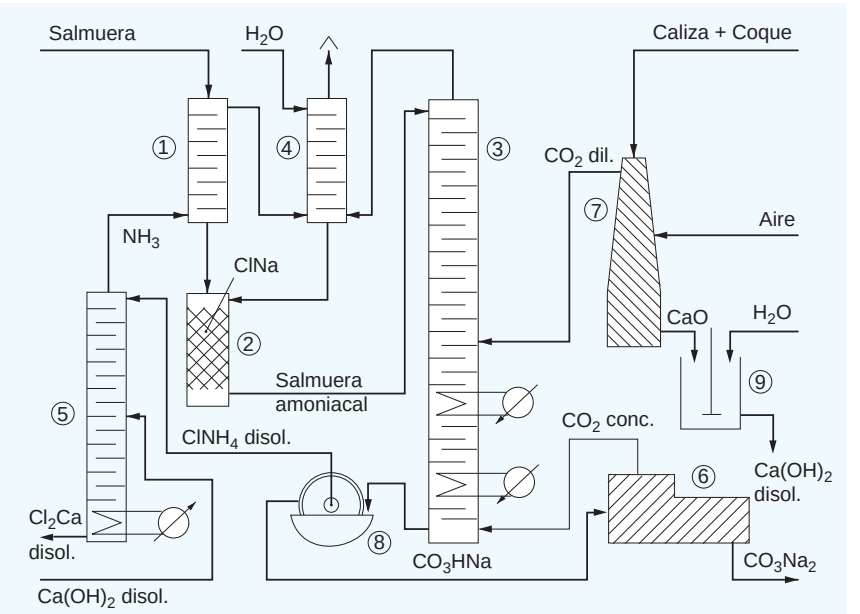


Figura 5.10 Diagrama de flujo del procedimiento Solvay.

5. El CO_2 procedente de los ciclos 2 y 4 se une con el NH_3 del ciclo 3 para regenerar la disolución de CO_3HNH_4 del ciclo 1,

$$CO_2 + NH_3 + H_2O \longrightarrow CO_3HNH_4$$

La reversibilidad de la reacción del ciclo 1 obliga a emplear disoluciones de ClNa y CO_3HNH_4 de la misma concentración, en principio, y exceso de una de ellas, la más barata, que es el ClNa. Y la necesidad de filtrar luego el precipitado impone que la reacción se efectúe en cierto momento a temperatura de 30 °C para que el bicarbonato sódico cristalice en grano suelto.

5.4.2.1 Instalación Solvay

La figura 5.10 muestra un esquema del procedimiento Solvay. La columna 1 se alimenta por arriba con disolución saturada de ClNa (exento de Ca^{2+} y Mg^{2+} que precipitarían por el CO_2) y por abajo recibe el NH_3 producido en la columna 5, con esto la salmuera se amoniaca y diluye por el vapor de agua que llega desde la misma columna 5, junto al NH_3. Para resaturarla, pasa por la torre 2 a través de un lecho de ClNa sólido. Por fin la salmuera amoniacal va a alimentar a la torre Solvay 3, en la que a medida que desciende se va poniendo en contacto con gases cada vez más ricos en CO_2; va precipitando CO_3HNa, de ahí la especial construcción que han de tener los platos. En su descenso el sistema CO_3HNa—$ClNH_4$—$ClNa$—CO_3HNH_4, disolución, experimenta la refrigeración necesaria para la mejor precipitación del CO_3HNa.

Por la parte baja de la columna Solvay sale la disolución de $ClNH_4$ con CO_3HNa en suspensión, y se conduce al filtro 8, donde se separan ambos productos y se lava el bicarbonato, que luego va al horno 6 para ser descompuesto en CO_3Na_2 final y

CO_2 puro que se envía a la columna Solvay. La disolución del $ClNH_4$ y las aguas de lavado van a la columna 5.

Esta columna es punto clave en la instalación, pues la economía del proceso viene regida, fundamentalmente, por la recuperación del NH_3 utilizado. De cada 100 kg de NH_3 combinado que se alimentan en la columna, 5, 78 se encuentran como $ClNH_4$, 2 como $SO_4(NH_4)_2$ y los otros 20 como $CO_3(NH_4)_2$ y CO_3HNH_4. La disolución amoniacal desprende estos 20 kg de NH_3 por evaporación en la parte superior; el resto se hace reccionar con $Ca(OH)_2$ —alimentado a mitad de la columna— para liberar su NH_3. La parte superior de la columna 5 lleva un desflemador para retener el vapor de agua y no diluir excesivamente la salmuera en 1.

El resto de la instalación lo constituyen la columna 4, regada con agua para recuperar el NH_3 residual de los gases de las columnas 4 y 3, y el horno de cal 7 donde se produce el CO_2 suplementario para la torre Solvay y el CaO que, hidratado en la columna 9, produce lechada de cal que se emplea en la columna 5.

5.4.2.2 Fisicoquímica del proceso Solvay

Para conocer la óptima utilización de los reactivos es necesario estudiar las incidencias del equilibrio clave del proceso correspondiente a la primera reacción del ciclo 1 (formación de bicarbonato sódico).

En el sistema existen H_2O y los iones Cl^-, CO_3H^-, Na^+ y NH_4^+; es, pues, quinario. Se puede representar por el sistema de Jaenecke, propio para estos casos de "pares recíprocos de iones".

Diagrama de Jaenecke: En una pirámide cuadrangular, cada uno de los vértices de la base corresponde a una sal; los lados corresponden a iones, si se sitúan en vértices contiguos las sales con ion común. El agua —la concentración— se refleja en la altura de la pirámide, y si el proceso que ha de seguirse se produce sin variación de la proporción de agua, la evolución del sistema puede seguirse sobre el plano de la base en el que las líneas de equilibrio correspondientes a cualquier altura —concentración— se proyectan focalmente, siendo el foco el vértice superior de la pirámide. Las concentraciones se expresan en moles por cada 1000 moles de agua. En la figura 5.11 se representa la base de la pirámide.

Una disolución de sólo $ClNH_4$, por ejemplo, estará representada por el vértice superior izquierdo. Otra disolución de sólo ClNa tendrá su punto figurativo en el vértice superior derecho. Una disolución equimolecular de $ClNH_4$ + ClNa estará situada en el punto medio del lado que une ambos vértices. La disolución equimolecular de $ClNH_4$ + CO_3HNa caerá en el centro de la diagonal que une a los vértices de sus sales componentes. Para una mezcla obtenida juntando 10 moles de $ClNH_4$ + 30 moles de ClNa + 40 moles de ClNa en 1000 moles de H_2O, se tendrá:

	NH_4^+	Na^+	Cl^-	CO_3H^-
10 moles $ClNH_4$ dan	10	0	10	0
30 moles CO_3HNa dan	0	30	0	30
40 moles ClNa dan	0	40	40	0
Total	10	70	50	30

TOTAL CATIONES 80
TOTAL ANIONES 80

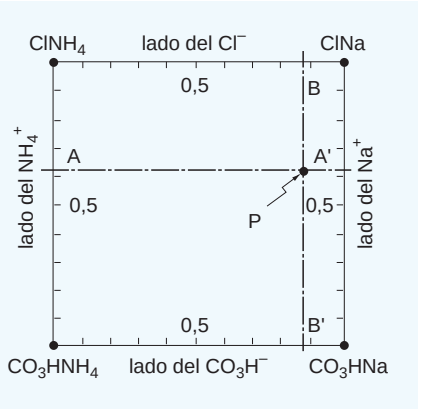


Figura 5.11 Identificación de puntos en el diagrama Jaenecke.

Por tanto:

$$NH_4^+ = 10/80 = 0{,}125; \quad Na^+ = 1 - 0{,}125 = 0{,}8$$
$$Cl^- = 50/80 = 0{,}625; \quad CO_3H^- = 1 - 0{,}625 = 0{,}375$$

Así, el punto representativo estará en una horizontal que —por la regla de la palanca— distará 0,375 unidades del lado superior (el del Cl^-) y 0,625 del lado inferior (el del CO_3H^-), o sea, en la línea AA'. Y en una perpendicular que distará 0,875 unidades del lado del NH_4^+ y 0,125 unidades del lado del Na^+; o sea, en la BB'. La intersección de ambas será el punto buscado (P en la figura).

Diagrama de Jeanecke para el sistema de pares recíprocos del proceso Solvay: La representación de los equilibrios de estas sales, a 15 °C, es la que corresponde a la figura 5.12. Debajo de la figura se dan las coordenadas de los puntos significativos del diagrama, los que definen las zonas de saturación de cada una de las sales puras; así, la zona DPCE—CO_3HNa es la saturación en CO_3HNa. E igual para las otras.

Si la salmuera amoniacal, al carbonatarse, da lugar a una composición como la del punto M (35 moles de ClNa + 65 moles de CO_3HNH_4), a medida que el sistema reaccione y forme CO_3HNa, el dicho punto M se fuga del vértice CO_3HNa hacia el punto M', y cuando lo alcanza comenzará la precipitación conjunta de CO_3HNa y CO_3HNH_4. La cantidad total de CO_3HNa precipitado en el recorrido MM' es función de esa longitud y se mide en el eje vertical derecho por la distancia ClNa—m (marcada con una flecha).

Operando de la manera indicada para varios puntos de la diagonal ClNa—CO_3HNH_4 (en la que deberá estar forzosamente la composición de partida) se pueden leer los rendimientos en CO_3HNa en el eje vertical derecho.

> La lectura se hace así: se une M' con el vértice superior derecho, y por el punto M se traza una paralela a dicha recta de unión; el punto del eje vertical derecho donde corte esta paralela mide la cantidad de bicarbonato precipitada.

Así, resulta que la composición inicial óptima es la del punto O (0,52 moles de ClNa + 0,48 moles de CO_3HNH_4). El recorrido es OP; en P se iniciará la precipitación,

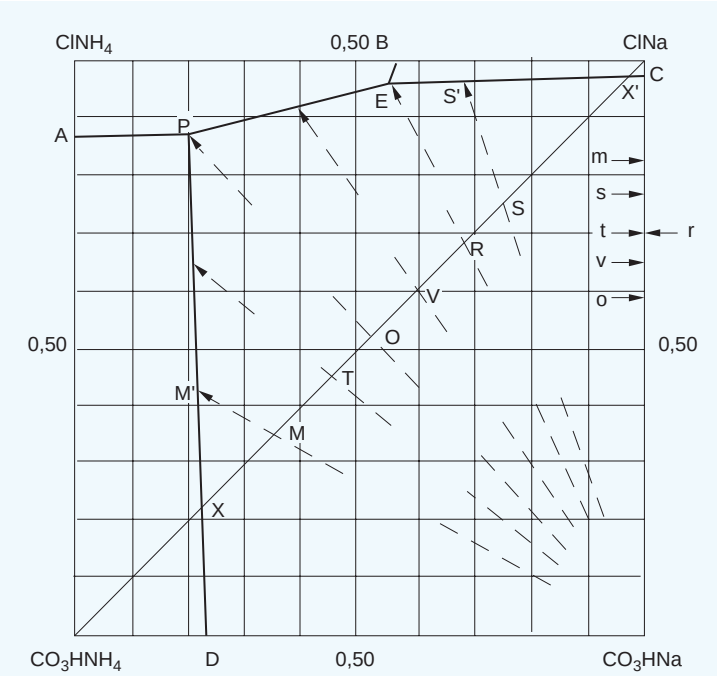


Figura 5.12 Diagrama de Jaenecke para los pares recíprocos del proceso Solvay.

con el bicarbonato sódico, de $ClNH_4$ y CO_3HNH_4, luego no deberá llegarse exactamente a P. La producción de CO_3HNa es de 0,41 moles. Con estos datos se calculan los coeficientes de utilización, U, que son:

$$U\ (ClNa) = 0{,}41/0{,}52 = 79\%$$
$$U\ (NH_3) = 0{,}41/0{,}48 = 85{,}5\%$$

En la práctica, estos valores son menores porque la carbonatación es incompleta (al final es lentísima) y por la inevitable solubilización de parte del bicarbonato en los lavados; lavados necesarios, por otra parte, para recuperar el $ClNH_4$ y el CO_3HNH_4. Así se obtiene U (ClNa) = 70% y U (NH_3) = 80%.

Fedotieff estudió el trazado del diagrama en función de la temperatura, buscando la temperatura a la cual el punto P cae en la diagonal $ClNH_4$—CO_3HNa, pues entonces el recorrido de la línea OP sería máximo y máximo también el rendimiento. Resultó ser la isoterma de 32 °C y la composición de la solución inicial debe ser entonces, 0,497 moles de CO_3HNH_4 + 0,503 moles de ClNa.

En la tabla 5.2 se indican los valores de U para las distintas composiciones iniciales: X, M, T, O, V, R, S, X' de la figura 5.12.

La solubilidad del $ClNH_4$ impone operar entre T y O.

Tabla 5.2 Coeficientes de utilización de los reactivos en función de la composición de la lejía inicial.

Punto	Composición ($ClNa/CO_3HNH_4$)	CO_3HNa obtenido, moles	U (ClNa) Porcentaje	U (NH_3) Porcentaje
X	0,228/0,772	0	0	0
M	0,351/0,649	0,17	48	26,2
T	0,450/0,550	0,31	68,8	56,4
O	0,525/0,475	0,41	79,0	85,5
V	0,600/0,400	0,35	58,3	87,5
R	0,680/0,320	0,30	44,1	93,8
S	0,750/0,250	0,23	30,7	92,0
X'	0,978/0,022	0	0	0

5.4.2.3 Aplicaciones del CO_3Na_2

Es de gran importancia el campo de aplicaciones del CO_3Na_2. En forma cristalina ("cristales de sosa" con $10H_2O$) se utiliza en jabonería, blanqueo, papelería, industria textil y para preparar compuestos inorgánicos (carbonatos y sales sódicas). Por fusión con SiO_2 ó Al_2O_3 y otros óxidos da los silicatos o aluminatos sódicos y vidrios y esmaltes. En resumen, *por su Na*, que cede fácilmente por estar unido al anión de un ácido débil, sirve para llevar sodio a otros compuestos; *por su CO_3*, es útil para preparar carbonatos (pigmentos) y *por su alcalinidad* es un agente de neutralización de ácidos de enorme difusión en el campo químico-técnico.

Una aplicación importante del CO_3Na_2 es su caustificación con cal para obtener sosa. La sosa cáustica así producida compite con la que se obtiene directamente por electrólisis —véase apartado 5.4.4— como subproducto o coproducto de la producción de cloro.

Como la sosa cáustica es más difícil de transportar que el carbonato sódico, frecuentemente, las fábricas se surten del carbonato y por caustificación de su disolución obtienen la lejía de sosa cáustica *in situ*.

La caustificación consiste en hacer reaccionar disolución de CO_3Na_2 y lechada de cal $Ca(OH)_2$:

$$CO_3^{2-} + 2\,Na^+ + Ca^{2+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons CO_3Ca + 2\,Na^+ + 2\,OH^-$$

Se opera a unos 100 °C para facilitar la velocidad de la transformación y la filtrabilidad del precipitado.

Como existen dos fases sólidas (el $Ca(OH)_2$ de la lechada y el CO_3Ca precipitado) el equilibrio está regido por:

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\,OH^-$$
$$CO_3Ca \rightleftharpoons CO_3^{2-} + Ca^{2+}$$

Como los productos de solubilidad son:

$$k_1 = (OH^-)^2 \cdot Ca^{2+} = 4 \cdot 10^{-5}$$
$$k_2 = CO_3^{2-} \cdot Ca^{2+} = 1 \cdot 10^{-8}$$

resulta:

$$k = k_1 / k_2 = 4 \cdot 10^{-3}$$

que escrita en la forma,

$$k = (OH^-)\,(OH^- / CO_3^{2-})$$

indica que si se lleva a ordenadas la concentración de OH^- en el líquido en equilibrio (y esta concentración será la de la sosa cáustica al final) y a abcisas el cociente OH^- / CO_3^{2-} (que mide el grado de conversión del carbonato en hidróxido, o sea, el rendimiento de la operación), se obtiene una hipérbola; es decir, si se quiere un alto rendimiento, las concentraciones deben ser bajas. Por tanto, el punto óptimo de esta transformación dependerá de los costes de adquisición del CO_3Na_2 (que obligan a un rendimiento tanto más alto cuanto más altos sean) y del coste de la evaporación de la disolución final para concentrarla. Se suele trabajar con disoluciones de 12% de CO_3Na_2; el rendimiento de conversión es de 0,9 después de media hora de contacto. Por otra parte, las concentraciones elevadas de CO_3Na_2 dan lugar a la formación de sales dobles insolubles, que determinan pérdidas de reactivos.

La suspensión resultante se filtra y lava. El líquido de lavado se incorpora al ciclo siguiente para disolver el CO_3Na_2. El CO_3Ca lavado retiene un 1,5% de sosa; se utiliza como materia prima en vidriería y también para producir por calcinación el CaO necesario para la caustificación. Para ello hay que utilizar hornos —rotatorios, o de fluidización— capaces de trabajar con un producto tan pulverizado.

> No ha tenido aplicación práctica un método de caustificación teóricamente interesante. Es el *método del ferrito* obtenido por fusión del CO_3Na_2 con Fe_2O_3. La disolución cáustica resulta mucho más concentrada que la del método anterior, y además el hidróxido férrico que se obtiene puede volver al ciclo de fusión con CO_3Na_2.

Las lejías de álcali cáustico se concentran por evaporación, cuando es necesario, hasta un 50%. Para alcanzar mayor concentración —y con más razón para llegar a producto sólido— hay que terminar la evaporación calentando a fuego directo, pues la sobreelevación del punto de ebullición es demasiado grande a concentraciones tan altas, y el líquido tan viscoso que los coeficientes de transmisión calorífica resultan muy pequeños en los evaporadores. La sosa fundida, de 97-98% de NaOH, se mol-

dea en lingoteras o directamente en bidones; o se descarga sobre las paredes de un cilindro rotatorio refrigerado, donde forma una película que un rascador —paralelo al eje de giro que es el principal del cilindro— arranca en forma de escamas.

5.4.2.4 Datos de producción

La producción española es de 700 000 toneladas/año, de carbonato sódico. Casi la mitad de la producción española se caustifica para obtener sosa de 98%. La producción de bicarbonato sódico alcanza las 20 000 toneladas/año.

5.4.3 Beneficio de ClNa por electrólisis en fusión

Se puede obtener por este camino sodio metal (producto principal) y cloro gas (subproducto). Las reacciones implicadas son:

$$\text{En el ánodo: } Cl^- - e \longrightarrow 0{,}5\ Cl_2$$
$$\text{En el cátodo: } Na^+ + e \longrightarrow Na$$

La temperatura de fusión del ClNa (806 °C) es causa de varios inconvenientes, por ejemplo:

- Elevada corrosividad de la cuba y los electrodos.
- Es costoso mantener el nivel térmico continuamente.
- El Na hierve a 877 °C, por lo que las pérdidas en forma de vapor son elevadas si no se adoptan precauciones.
- El rendimiento en corriente resulta afectado por la gran solubilidad del Ba en el ClNa a esas temperaturas, pues por difusión el Na disuelto llega a recombinarse con el Cl_2 en la zona anódica.

Por todo ello, el rendimiento en corriente no pasa en el mejor de los casos de un 75%.

Para rebajar la temperatura de trabajo se han seguido varios caminos:

a) Adición de CO_3Na_2 al baño, con lo que se puede llegar a trabajar a 600 °C.
b) Sustituir el ClNa, o su mezcla, por NaOH, que funde a 318 °C y que como electrolito verdadero conduce muy bien en estado fundido.

Otra solución parcial del problema consiste en utilizar amalgama Hg—Na para sustituir el Na en muchas de sus aplicaciones, como son: reducciones orgánicas, preparación de clorito y nitrito sódicos, alcoholatos metálicos, hidrosulfito sódico, sulfuro sódico y otras.

La electrólisis del NaOH fundido (318 °C) transcurre así:

$$\text{En el ánodo (Ni): } OH^- - e \longrightarrow 0{,}25\ O_2 + 0{,}5\ H_2O$$
$$\text{En el cátodo (Cu): } Na^+ + e \longrightarrow Na$$

El H_2O formada se difunde fácilmente y en parte puede reaccionar con el Na disuelto en la zona catódica:

$$Na + 0{,}5\ H_2O \longrightarrow 0{,}5\ NaOH + 0{,}5\ H_2 + 0{,}5\ Na$$

lo que puede rebajar el rendimiento en corriente a un 50%. Hay algún modelo de electrolizador que utiliza un diafragma de sosa sólida (formada en torno a un refrigerante situado en los electrodos) que permite reducir este efecto hasta un rendimiento del 80%.

Otro perfeccionamiento en este método consiste en rebajar el punto de fusión del NaOH añadiéndole ClNa y CO_3Na_2; la temperatura baja así a 300 °C y se puede elevar la densidad de corriente hasta unos 7 A/cm^2.

Comparativamente, la electrólisis del NaOH trabaja en general con menor rendimiento en corriente (por el agua), pero menor tensión, respecto al ClNa, por lo que desde el punto de vista del consumo energético ambos métodos se equilibran en un gasto de 12-15 kWh/kg Na, según los modelos. La sosa tiene a su favor todas las ventajas del trabajo a menor temperatura, y con mayor densidad de corriente (menor tamaño y coste de los aparatos), y el ClNa el hecho de obtener un subproducto de cierto valor como es el Cl_2 y el precio más bajo de la materia prima.

5.4.3.1 Aplicaciones del sodio metálico

La principal aplicación ha consistido hasta hace poco en fabricar plomotetraetilo (antidetonante para gasolinas, hoy sustituido por el metilterbutiléter). Fue importante también para obtener CNNa; en la actualidad el CNH se obtiene por vía petroleoquímica.

Suele utilizarse como reductor en química orgánica (índigo, perfumes, medicamentos), pudiendo ser sustituido por amalgama; como catalizador en la polimerización del butadieno (cauchos artificiales); para la obtención de Na_2O (productor local de O_2, cartuchos para máscaras antigas); como reductor en la metalurgia de Ti, Tl y W para filamentos de lámparas; e incluso para conductor eléctrico a regímenes elevados, aprovechando su alta conductividad y como fluido intermedio en el transporte de calor desde el "hogar" nuclear hasta el agua que ha de vaporizarse.

5.4.4 Descomposición electrolítica del ClNa en disolución acuosa

La electrólisis del ClNa en disolución acuosa en la actualidad constituye el método óptimo para la obtención de cloro; la sosa cáustica y el hidrógeno que se producen en el proceso son coproductos ciertamente valiosos. Dado que el procedimiento conduce a la obtención de cloro concentrado, sustituyó en su día al método convencional de Deacon, consistente en la oxidación con aire del ClNa con SO_4H_2, ya que éste sólo permite la obtención de Cl_2 diluido, difícil de tratar y, por tanto, de transportar.

Existen en la actualidad variantes para la electrólisis acuosa: con cátodo de Fe, ya en desuso, y con cátodo de Hg, en células de membrana o en células de diafragma.

El primero de ellos, ampliamente ya superado por la tecnología que utiliza cátodo de Hg, si bien requiere bajas tensiones debido a la pequeña sobretensión que el Fe presenta frente al H^+, que es el catión que se descarga, da lugar a la aparición de un gran número de reacciones secundarias que consumen producto útil o corriente, o bien impurifican la disolución de sosa o el gas cloro.

5.4.4.1 Fundamentos de la electrólisis con cátodo de hierro

Por razones de sobretensión, resistencia química y precio, se venían utilizando cátodos de hierro y ánodos de grafito o magnetita aglomerada; y por razón de conduc-

tividad y para disminuir la solubilidad del Cl_2 en el baño, disoluciones saturadas de ClNa.

En estas condiciones, las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

$$\text{En el cátodo: } 2\,H_2O + 2\,e \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-$$
$$\text{En el ánodo: } 2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e$$

Al menos en los primeros momentos, sólo toman parte en la conducción los iones Cl^- y Na^+, cuyos números de transporte son, respectivamente, 0,6 y 0,4.

Por tanto:

Etapa	Catolito				Anolito		Resumen
Estado inicial	1 Na^+	1 Cl^-	1 H^+	1 OH^-	1 Na^+	1 Cl^-	Hay 2 moles de ClNa
Pasa 1F	+0,4 Na^+	– 0,6 Cl^-	-	-	– 0,4 Na^+	+0,6 Cl^-	
Descarga	-	-	– 1 H^+	-	-	+1 Cl^-	
Estado final	1,4 Na^+	0,4 Cl^-	0	1 OH^-	0,6 Na^+	0,6 Cl^-	
Suma	1 NaOH + 0,4 ClNa				0,6 ClNa		Hay 1 mol de NaOH + 1 mol de ClNa

Teóricamente, la energía necesaria para la reacción electrolítica es de 50,4 kcal/mol NaOH, es decir 1,65 kWh/kg Cl_2, por lo que la tensión mínima necesaria es de 2,2 voltios.

Los electrolizadores trabajaban en la práctica con un exceso de 1,5 voltios, aproximadamente, para vencer las sobretensiones y las pérdidas óhmicas; éstas se deben, fundamentalmente, al diafragma. En la figura 5.13 se recoge un esquema de una célula de diafragma horizontal.

Cuanto más eficaz es el diafragma, más caída de tensión y más consumo electroquímico. Y cuanto menos eficaz es el diafragma, mayor rendimiento electroquímico y peor rendimiento de corriente, por las reacciones secundarias. Las características de los equipos que se utilizaban, por término medio, eran las siguientes:

Rendimiento electroquímico = $(2{,}2/(2{,}2 + 1{,}5)) \cdot 100 = 60\%$
Rendimiento de corriente = 95%
Rendimiento energético = $(0{,}95 \cdot 0{,}60) \cdot 100 = 57\%$

Así, la obtención de 1 kg de Cl_2 necesita 1,65/0,57 = 2,85 kWh. Como coproductos se obtienen, por kg de cloro, 0,98 kg de NaOH (teóricamente 1,12) en disolución de salmuera (110 g NaOH + 170 g ClNa por litro) y 3,0 Nm^3H_2 (teóricamente 3,15).

5.4.4.2 Electrólisis acuosa con cátodo de mercurio

Se funda en que el hidrógeno tiene una sobretensión mayor frente al Hg que al Na. Entonces, en la disolución acuosa de la salmuera ocurre:

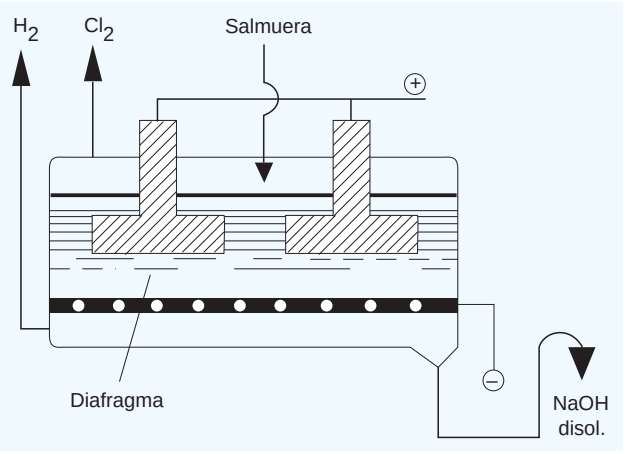


Figura 5.13 Célula de diafragma horizontal.

Iones presentes		Se descargan	Quedan
H^+	Na^+	Cátodo Hg: Na^+	H^+
OH^-	Cl^-	Ánodo grafito: Cl^-	OH^-

Por el fondo de las cubas representadas en la figura 5.14, circula una capa de mercurio conectada al polo negativo del generador. En la parte superior van los ánodos de grafito. Entre los electrodos circula la salmuera. El sodio descargado se amalgama y sale de la cuba disuelto en la corriente de mercurio. El Cl_2 escapa por la parte superior.

La amalgama (sólo lleva un 0,2% de Na) se descompone aparte con H_2O dando disolución de NaOH y regenerando el Hg, que vuelve a la cuba. La disolución de sosa (50-70%) se evapora hasta llegar al producto fundido.

Al disolverse Na en Hg (se forma Hg_4Na) se rebaja la sobretensión del H^+ y aumenta la del Na^+, tanto más cuanto mayor concentración de Na tenga la amalgama. Si se quiere evitar la descarga del H^+, con el consiguiente robo de corriente e impurificación del Cl_2 (peligro de explosión), hay que trabajar con amalgama diluida (0,2% de Na).

Es fundamental, además, que el Hg circule bien y con buena agitación para que el Na^+ descargado se difunda en seguida desde la superficie del metal al interior.

Las demás condiciones son las mismas que antes: salmuera concentrada y temperatura elevada, por idénticas razones.

La salmuera no debe llevar Ca^{2+}, ni Mg^{2+}, ni Fe^{3+}, impurezas frecuentes en el ClNa, porque estos iones dan amalgamas inestables que se descomponen con el H_2O dando hidróxidos que bloquean la superficie del mercurio y elevan la densidad de corriente con el

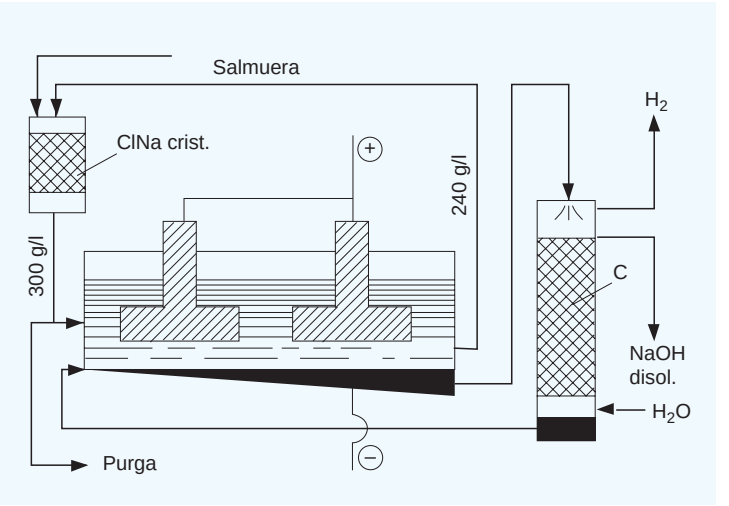


Figura 5.14 Célula de cátodo de mercurio.

peligro de que se deposite H^+. Las salmueras se purifican con CO_3Na_2 + Ba $(OH)_2$. También se eliminan los sulfatos que descargarían en el ánodo —igual ocurre en las células de cátodo de Fe— gastando corriente e impurificando el Cl_2 con O_2, continuamente.

La tensión teórica de trabajo se puede deducir sumando los potenciales reversibles de oxidación del electrodo de cloro y el de reducción de mercurio:

Potencial catódico	1,738
Potencial anódico	1,334
Total	3,072

La tensión de trabajo en las células de mercurio industriales se sitúa en los 4,5 voltios por célula, operando con densidades de corriente entre 0,8 y 1,4 A/cm^2 e intensidades entre 180 000 y 315 000 A; la potencia requerida alcanza los 80-160 MW.

Como coproductos se obtienen, por kilogramo de Cl_2 (con un 0,2% de H_2 como impureza), 1,0 kg de NaOH en disolución concentrada (40 °C) y sin impurezas de ClNa, y 3,1 Nm^3 H_2 muy puro.

Por destilación de la amalgama se puede obtener sodio metálico. Las aguas residuales de estas instalaciones contienen cantidades de mercurio que resultan nocivas para el medio ambiente. Las normas actuales imponen su purificación.

5.4.4.3 Electrólisis acuosa en células de diafragma y de membrana

Las células de diafragma se basan en el principio representado en la figura 5.15.

El sistema dispone de un lecho de amianto depositado sobre lana de acero que actúa como cátodo. Como ánodo vuelven a utilizarse láminas de titanio.

Si bien la tensión de trabajo es menor (3,45 V) que en el caso de células de Hg, la utilización de este procedimiento está limitada debido a la poca concentración de la

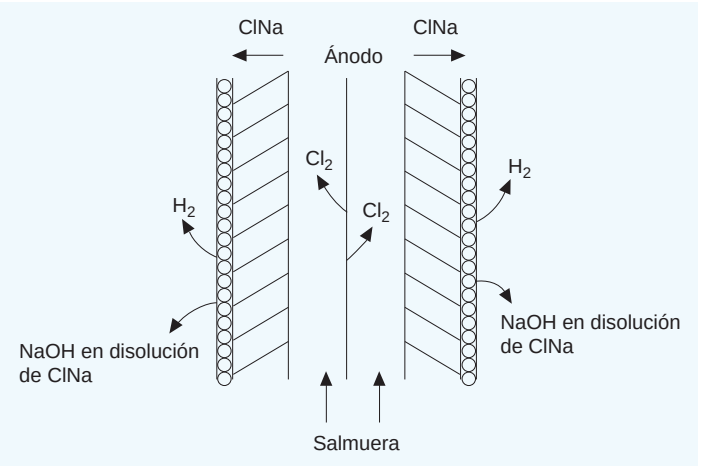


Figura 5.15 Esquema de una célula electrolítica de diafragma.

disolución de NaOH que se obtiene, que obliga a su posterior concentración, y a la impurificación que ésta sufre con el Cl_2 difundido a través del amianto.

Las células de membrana, de tecnología reciente y probada hasta el momento sólo en Japón, permiten paliar los problemas planteados por el anterior sistema, en particular, la contaminación mercurial; sin embargo, mientras que se consigue eliminar la impurificación de la NaOH con Cl_2, no se soluciona la falta de riqueza de la NaOH obtenida, debiendo ser, posteriormente, concentrada.

5.5 COMPARACIÓN DE LOS DISTINTOS MÉTODOS DE ELECTRÓLISIS

La electrólisis con cátodo de hierro es un procedimiento totalmente en desuso, realizándose en la actualidad, o bien con cátodo de mercurio o en electrolizadores de diafragma. El porcentaje de estos últimos en el contexto mundial se sitúa, en la actualidad, en un 20%, aproximadamente. Sin embargo, existe una tendencia a ir sustituyendo los electrolizadores de cátodo de Hg por los de diafragma, e incluso de membrana, dadas las dificultades ecológicas atribuidas a las emisiones de Hg en las aguas residuales de la instalación.

En la tabla 5.3 se recogen los datos más relevantes de las tres tecnologías utilizadas en la actualidad, como base para una comparación entre ellas.

De las tres, la que requiere una menor inversión es la que opera con cátodo de mercurio ya que permite trabajar con mayores densidades de corriente; además, los costes de operación son similares en las tres, por lo que aquélla es, desde el punto de vista económico, la más atractiva.

A pesar de todo se acusa la tendencia a sustituir el método del mercurio por el de diafragma, debido a las tantas veces citada contaminación mercurial. Se echa en falta un método económico para la depuración de las aguas residuales.

Tabla 5.3 Datos típicos de las células de electrólisis de disoluciones acuosas de ClNa.

Datos	Hg	Diafragma	Membrana
Voltaje (V)	– 4,4	– 3,45	– 3,5
Densidad de corriente (A/cm^2)	1,0	0,2	0,45
Rendimiento de la corriente para el Cl_2 (%)	97	96	93
Consumo de energía (kWh/toneladas NaOH)			
a) Electrólisis	3150	2550	2700
b) Electrólisis + Evaporación (50%)	3150	3260	2920
Pureza del Cl_2 (%)	99,2	98	99,3
Pureza del H_2 (%)	99,9	99,9	99,9
O_2 en Cl_2	0,1	1-2	0,3
Cl^- en NaOH (50%) (ppm)	0,003	1-1,2	0,005
Capacidad típica (toneladas NaOH/año)	5000	1000	100

5.6 APLICACIONES DEL CLORO

El cloro electrolítico suele contener pequeñas cantidades del CO_2 procedente de la destrucción de los electrodos, alrededor de 1% de H_2 (con 6% la mezcla sería explosiva), poco N_2 y unos 20 g de humedad/m^3. Estas impurezas no suelen ser obstáculo para su aplicación directa, pero sí para expenderlo en la forma más económica, que es licuado en botellas de acero o en cisternas acondicionadas. En tal caso, la humedad dará lugar a fuertes corrosiones del compresor y de las botellas, y el H_2 produce con facilidad explosiones al comprimir el cloro impurificado. La licuación se efectúa combinando a los correspondientes niveles la presión y la temperatura.

El gas de las cubas pasa a un contacto catalítico que combina el H_2 con Cl_2 y da ClH. Éste se absorbe por lavado con agua, en torres. La corriente de cloro exento de hidrógeno pasa por otras torres regadas con SO_4H_2 concentrado, para eliminar la humedad hasta 1 ppm. Por último el gas se licúa.

Los compresores están lubrificados con ácido sulfúrico; seco éste y el cloro gas, disminuyen mucho los peligros de corrosión.

Hay tres métodos de licuación de cloro: por enfriamiento a – 40 °C, por compresión a 12 atm y por combinación de ambos efectos. Lo más frecuente es refrigerar con agua el gas comprimido a 6-7 atm; o comprimir sólo a 1,5-2 atm y refrigerar el gas comprimido con amoníaco líquido a – 30 °C. Este último es menos exigente en purificación (H_2O, H_2) del gas tratado.

Los gases incondensables se lavan con sosa para recuperar el Cl_2 residual, como hipoclorito sódico.

Las aplicaciones más destacadas del Cl_2 son: preparación de productos orgánicos clorados (insecticidas, disolventes, fibras, cauchos especiales y otros productos de la petroleoquímica) que absorben un 60% de la producción mundial de cloro. Le sigue en importancia la aplicación papelera y textil (como decolorante, por sí o por sus combinaciones, como el clorito sódico) que consume otro 20% del total, si bien en este campo se está intentando sustituir al cloro y a sus derivados por otros productos, por problemas medioambientales; y, en menor proporción, se utiliza para pre-

parar directamente ácido clorhídrico, hipocloratos, cloratos, polvos de gas, cloruros metálicos y en la extracción de metales de sus menas o residuos.

La producción española de cloro es de unas 600 000 toneladas/año (1990). La producción española de NaOH —no toda por electrólisis sino también por caustificación— es de unas 600 000 toneladas/año. De KOH se producen tan sólo 16 000 toneladas/año.

5.7 OBTENCIÓN DE CLORO SIN SOSA

La industria de la electrólisis acuosa de los cloruros alcalinos, iniciada a fines del siglo pasado, solucionó los abastecimientos de cloro y de sosa cáustica, en competencia esta última con la producida por la vía Solvay-caustificación. Modernamente, las enormes posibilidades abiertas al cloro por la síntesis petroleoquímica han hecho que la demanda mundial de este elemento se haya multiplicado más que las necesidades de sosa.

La electrólisis, pues, tiende a producir unos excedentes de sosa que no son fácilmente absorbibles por el mercado, pues el método Solvay sigue manteniéndose en competencia. De ahí que la investigación químico-industrial trate de poner a punto métodos de producción de cloro sin el coproducto de sosa y consumo de energía eléctrica, enormemente encarecida. La materia prima no puede ser otra que el ClNa, que es la que contiene Cl_2 al mejor precio.

Esta situación se ha modificado apreciablemente al limitarse el uso de muchos derivados clorados —insecticidas, bactericidas— por su toxicidad.

A continuación se citan dos procedimientos propuestos al respecto:
Método American Cianamid Co. El esquema de reacción es el siguiente:

$$ClNa + SO_3 \xrightarrow{1} ClNa\,(SO_3)x \xrightarrow{2} Cl_2 + SO_2 + S_2O_7Na_2 \cdot ClNa$$

$$S_2O_7Na_2 \cdot ClNa \xrightarrow{3} SO_4Na_2 + Cl_2 + SO_2$$

La primera reacción transcurre a baja temperatura; la segunda a 225 °C y la tercera a 600 °C. En conjunto, el proceso es exotérmico. El problema está en la separación de los gases SO_2 y Cl_2; el primero ha de recircularse para volver a obtener SO_3 reactivo, aunque es evidente que la mitad del azufre de partida sale del sistema en forma tan poco interesante como es el SO_4Na_2.

Se ha propuesto separar los gases por absorción con cloruro de azufre o tetracloruro de carbono (que disuelven preferentemente al Cl_2) o con SO_4H_2 a presión (cuya selectividad es para el SO_2). También se ha registrado con igual objeto la licuación y destilación, con la que se obtiene SO_2 y un azeótropo 88% de Cl_2 +12% SO_2 que hay que destruir para obtener de él $Cl_2SO_2 + Cl_2$ fácil de fraccionar. El Cl_2SO_2 se disocia luego catalíticamente[1].

[1] A. Vian, S. Jiménez y J. M. Quincoces han propuesto separar SO_2 y Cl_2 por contacto fluidizado con Fe_3O_4; el SO_2 pasa inalterado y el Cl_2 se fija como Cl_3Fe que por calentamiento posterior se descompone en Cl_2 y Fe_2O_3. (Pat. esp. 382.629).

Procedimiento Solvay Process Co. Es parecido al método Leblanc, pero eludiendo la aparición de ClH y aceptando como subproducto NO_3Na (fertilizante):

$$3\ ClNa + 3\ NO_3H \longrightarrow 3\ ClH + 3\ NO_3Na$$
$$3\ ClH + NO_3H \longrightarrow Cl_2 + ClOH + H_2O$$

$$3\ ClNa + 4\ NO_3H \longrightarrow 3\ NO_3Na + Cl_2 + ClNO + 2\ H_2O$$

La regeneración del ClNO se produce por oxidación con O_2, a presión, sobre catalizador de alúmina, a 8 atm y 350 °C:

$$2\ ClNO + O_2 \longrightarrow Cl_2 + 2\ NO_2$$

El cloro y el NO_2 se separan por rectificación y el NO_2 se convierte en NO_3H que vuelve al ciclo.

5.8 CLORO Y ÁCIDO CLORHÍDRICO

Antes se ha indicado que la principal aplicación del cloro es para obtener derivados clorados orgánicos, como fin o como medio para sintetizar otras especies orgánicas. Y ocurre que la cloración sustituyente de hidrocarburos, la más frecuente, supone el aprovechamiento de sólo la mitad del cloro de partida, quedando la otra mitad en forma poco útil de ClH:

$$R-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow R-CH_2-Cl + ClH$$

Esto ha dado lugar a que se movilice la investigación químico-industrial con vistas a la recuperación del ClH por oxidación a Cl_2, o por purificación del ClH obtenido.

La segunda de las vías se encuentra más extendida que la primera, dado que el mercado de Cl_2 presenta en la actualidad un claro retroceso habida cuenta de los inconvenientes medioambientales, ya citados, que implica el empleo de compuestos orgánicos clorados.

De esta forma se ha podido mantener la producción de cloro electrolítico sin necesidad de alterar el mercado de la NaOH obtenida por esta vía que, por otra parte, resulta algo más económica que la procedente del proceso Solvay.

En esencia, se tiende recuperar el ClH procedente de las cloraciones, orgánicas fundamentalmente, para su uso como ClH de tonelaje, quedando la síntesis de ClH de calidad reservada a la combinación química de sus elementos.

Aun así, y por la importancia que en su momento tuvieron en el contexto de la química-industrial, a continuación se exponen los métodos más relevantes de obtención de Cl_2 a partir de ClH y la propia síntesis del ácido clorhídrico.

5.8.1 Obtención de Cl_2 a partir de ClH

Método del Cl_3Fe (OPPAU):
Consiste en la oxidación del ClH con O_2 en presencia de Cl_3Fe, que actúa como portador. El esquema de reacción sería el siguiente:

$$2\,Cl_3Fe + 1{,}5\,O_2 \longrightarrow 3\,Cl_2 + Fe_2O_3$$
$$Fe_2Cl_3 + 6\,ClH \longrightarrow 2\,Cl_3Fe + 3\,H_2O$$
$$6\,ClH + 1{,}5\,O_2 \longrightarrow Cl_2 + 3H_2O$$

Los gases resultantes llevan Cl_2, ClH no reaccionado y vapor de agua. Pasan primero por una torre regada con disolución clorhídrica no saturada que retiene en parte el ClH; posteriormente se somete a secado en torre de contacto, con SO_4H_2, y por último, se comprime y pasa a otra torre donde el Cl_2 se absorbe sobre cloruro de azufre, dejando libre al ClH, que vuelve al ciclo. El cloro así obtenido es de un 96% de pureza.

Método IFP (Instituto Francés del Petróleo):
Presenta cierta analogía con el proceso Solvay. La oxidación del ClH se obtiene mediante NO_3H.

$$2\,ClH + 2\,NO_3H \longrightarrow Cl_2 + 2\,NO_2 + 2\,H_2O$$

El agua de reacción se retiene por lavado de los gases de reacción con SO_4H_2. La mezcla Cl_2 y NO_2 se destila, previa licuación, para dar Cl_2 del 99,9% y NO_2 líquido, que se oxida a NO_3H con facilidad.

Electrólisis de las disoluciones de ClH:
Los métodos anteriores no aprovechan el H_2 del ClH. Este es uno de los objetivos de la electrólisis del ClH. No hay apenas reacciones secundarias (alguna reducción del Cl_2 disuelto, en el cátodo) por lo que el rendimiento en corriente es del 95% y bastan 1,8 kWh/kg Cl_2. El electrolito es disolución de ClH al 20% —máxima conductividad— y los electrodos son de grafito.

Método Schroeder:
Es también electrolítico. Su ciclo de trabajo es el siguiente:

$$2\,Cl^- + Ni^{2+} \longrightarrow Cl_2 + Ni$$
$$Ni + 2\,ClH \longrightarrow Cl_2Ni + H_2$$

La recuperación de 1 kg de cloro exige 1,35 kWh.

Método Low:
Representa otra versión del procedimiento Deacon, consistente en oxidar el ClH con aire. El método actual electroliza disoluciones de Cl_2Cu liberando Cl_2 concentrado y puro en el ánodo y Cl_2Cu_2 en el cátodo. Este cloruro cuproso se oxida por el aire, fuera de la cuba, en presencia de ClH, para regenerar el Cl_2Cu. En este método, también se pierde H_2 en forma de agua, a la vez que no se retiene todo el ClH por lo que se hace necesaria una torre de recuperación. El consumo es inferior a 1 kWh/kg Cl_2.

5.8.2 Obtención de ácido clorhídrico

La mayor parte del cloruro de hidrógeno (gas) obtenido se emplea en reacciones de síntesis, fundamentalmente en oxicloraciones, mientras que el resto se destina a la fabricación de ácido clorhídrico (líquido). Este último se utiliza para recuperación de

aceites minerales, preparación de productos orgánicos y de cloruros inorgánicos, como catalizador de ciertas hidrólisis, en el tratamiento de arcillas y caolinita, en neutralizaciones y para ajustes de pH.

El ácido clorhídrico comercial es una disolución acuosa de hidrógeno, con una concentración de 18, 20, 22 ó 23 °Bé, siendo los más comunes los de 20 y 22 °Bé. La relación entre los grados Baumé y la densidad viene dada por la siguiente expresión:

$$145 \cdot (145/\text{densidad}) = {}^\circ\text{Bé} \cdot (\text{densidad } 20\ {}^\circ\text{C}/4\ {}^\circ\text{C})$$

Hay cinco procedimientos para obtener ácido clorhídrico:

1. Reacción entre cloro e hidrógeno; en ausencia de catalizador la formación de ClH sólo empieza a ser apreciable a partir de los 200 °C.
2. A partir de sales de cloro (proceso Manheim); parte de cloruro sódico y de ácido sulfúrico. Las reacciones que tienen lugar son:

$$\begin{aligned} ClNa + SO_4H_2 &\longrightarrow SO_4\,HNa + ClH \\ ClNa + SO_4HNa &\longrightarrow ClH + SO_4Na_2 \\ \hline 2\,ClNa + SO_4H_2 &\longrightarrow SO_4Na_2 + 2\,ClH \end{aligned}$$

3. A partir de subproducto de procesos de cloración, como ya ha quedado expuesto anteriormente,

$$\begin{aligned} R{-}H + Cl_2 &\longrightarrow R{-}Cl + ClH \\ H{-}R{-}R{-}Cl &\longrightarrow ClH + R{=}R \end{aligned}$$

4. Como subproducto de procesos de incineración o pirólisis de compuestos orgánicos clorados.
5. Como producto de la recuperación de lejías de proceso.

5.9 CONTAMINACIÓN DEL AGUA DE MAR

El efecto de un subproducto o producto residual eliminado con el concurso del agua es función de su grado de dilución.

Rebajar los niveles de concentración de materias tóxicas en las aguas residuales mediante procedimientos de depuración requiere un esfuerzo económico que no siempre es posible. Por eso frecuentemente, se utiliza la dilución de las corrientes residuales con agua de mar, dada su enorme capacidad de asimilación, por su gran cantidad.

Sin embargo, esta alternativa presenta inconvenientes cuando el vertido se realiza en puntos situados a distancias próximas a las costas, por razones obvias, o en los ríos.

En el proceso de dilución intervienen, básicamente, tres factores: la propia agua de mar, el agua residual que se vierte y el procedimiento de vertido utilizado.

Por lo que se refiere al agua de mar, ésta contiene la casi totalidad de los elementos naturales existentes, si bien los compuestos halógenos, los alcalinos y los alcalinotérreos son los que presentan un mayor tiempo de residencia al ser limitada

su reactividad. Además, debe tenerse en cuenta la estratificación por diferencia de densidad y por los propios movimientos. Tales movimientos son de tres tipos: rítmicos de corto período (olas), rítmicos de período largo (mareas) y no periódicos (corrientes).

Por su parte, y en relación al agua residual, debe indicarse que el vertido marino sólo resulta eficaz cuando de lo que se trata es de diluir productos solubles. Si los contaminantes son productos flotantes e insolubles o se trata de sólidos en suspensión, el vertido marino es una práctica desaconsejada.

En la mayoría de los casos el vertido al mar se hace a través de un emisario submarino, ya que representa la alternativa más eficaz para producir una rápida dilución de los contaminantes, a la vez que se consigue eliminar el efecto de ciertos movimientos del mar que pueden acercar el vertido a la costa.

Mediante el vertido submarino se consigue que el agua residual, menos densa que la del mar, salga por el difusor y debido a esa diferente densidad se eleve paulatinamente a la vez que se dispersa. El límite de altura en el medio receptor, el mar, hace que llegado este punto el agua residual forme una gran mancha sobre la superficie. Este efecto puede ser paliado multiplicando el número de difusores.

Aun con todo, debe hacerse notar que si bien la capacidad del mar es considerable, con frecuencia los elevados tiempos de residencia de ciertos contaminantes hacen desconsejable su vertido marino, debiendo entonces someterse a depuración previa al vertido.

También ocurre que ciertos residuos —como los iones de metales pesados, por ejemplo— los retienen algunos animales marinos y a través de la cadena trófica llegan al Hombre con efectos indeseados.

EJERCICIOS

1. Establézcanse los balances de materias total y parcial del método Dow para la obtención de bromo del agua de mar.
2. ¿Qué impurezas del ClNa son nocivas para su empleo en electrólisis acuosa y en el método Solvay? ¿Cómo se han de purificar las salmueras correspondientes?
3. Una fábrica Solvay trabaja en su torre de amoniación con 28,80 kg NH_3/100 kg ClNa. Si el resto de las condiciones son correctas, indicar:
   a) ¿Cuáles son los coeficientes de utilización del ClNa y del NH_3?
   b) ¿Cuál será la impureza más probable en el bicarbonato obtenido?
4. Discútanse las causas a las que cabe atribuir el que el método del ferrito no haya competido con el de la lechada de cal, para la caustificación de las lejías de CO_3Na_2.
5. Dibújese un diagrama de flujo de la caustificación del carbonato sódico con lechada de cal, con las acotaciones de los balances de materias global y parcial, para obtener 1 tonelada/h de disolución de NaOH al 30% (pureza del NaOH, 99%). Para una conversión del CO_3Na_2 —98% de pureza— del 95%. Las pérdidas de NaOH en el lavado son del 2%. Para la evaporación-concentración de la lejía de NaOH se dispondrá un sistema de triple efecto con una evaporación de 2,4 toneladas H_2O/tonelada vapor fresco.
6. Una célula de cátodo de mercurio tiene las siguientes características: V= 4,8; I = 50 000; rendimiento en corriente, 93%. Interesa saber: *a*)¿Cuántas células hay que montar par obtener 14 toneladas Cl_2/día? *b*)¿Qué potencia de corriente continua hay que prever? *c*) Si el kWh se paga a 12 ptas, ¿cuál es el coste medio en energía eléctrica por kilogramo de producto obtenido? (Debe contarse con los subproductos.)
7. La batería de células del ejercicio 6 consume diariamente 30 kg de electrodos en total, que son carbono en un 90% de su composición. *a*)¿En qué forma química se pierde el C e impurifica al Cl_2 obtenido? *b*)¿En qué proporción en volumen lo impurifica?
8. Dos células de diafragma, A y B, producen cada una 1 tonelada Cl_2/h, puro. Las tensiones y rendimientos en corriente respectivos son: 2,6 y 2,8 voltios, y 58 y 55%. En la instalación A se paga el kWh a 12 ptas. y en la B a 10,5 ptas. Supuestas iguales las demás condiciones, ¿cuál produce el Cl_2 más barato y cuánto más?
9. Sabiendo que la composición del líquido catódico de una célula de diafragma es: 110 g NaOH y 170 g ClNa por litro, densidad = 1230 g/l, calcúlese el consumo calorífico para concentrarlo hasta un 60%, que es la concentración que se supone tiene la sosa procedente de una célula de mercurio competidora. Establézcase la comparación final a base de los consumos energéticos (electricidad y calor) de una y otra, por tonelada de cloro obtenida.
10. Se tiene una mezcla de clorito 60%, hipoclorito 20% y 20% de sustancias inertes, ¿cuál es su valor en cloro activo?

BIBLIOGRAFÍA

1. Aspectos generales

SOLER ANDRÉS, A.: *El mar, fuente inagotable de materias primas*. Univ. de Murcia (1973).

2. Cloruro sódico. Carbonato sódico.

JAENECKE, E.: *Z. anorgan. Chimie, 51*, 132 (1906); *Id., 71*, 1 (1911); *id., 100*, 176 (1917); *id., 102*, 41 (1918); *id., 103* (1) (1919).
PHILLIPS, E. C.: "Oceanic Saltas Deposits". *Quarterly Rev., I*, 91 (1947).
CHATELIER, H.: *Compt. Rend., 172*, 345 (1921).
D'ANS, J.: "Die Lössungsgleichgewichte der System der Salze ozeanische Salzablagerungen". Berlín, 1933.
FINDLAY, A.: *The Phase Rule and Its Applications*. Dover Publ. Inc., Nueva York, 1951.
HOU, T. P.: *Manufacture of Soda*. Reinhold Publ. Corp. Nueva York (1941).

3. Electrólisis cloruro sódico. Cloro. Clorhídrico.

REGNER, A.: *Electrochemical Process in Chemical Industries*. Edit. Artia. Praga, 1957.
MANTELL, C. L.: *Electrochemical Engineering*. McGraw Hill, Nueva York, 1960.
POTTER, E. C.: *Electrochemistry, Principles and Applications*. Cleaver-Hume Press. Londres 1956.
UGALDE, F.: "Cloro sin sosa". *Química e Industria, 1* (4) 171 (1954).
SCHROEDER, D. W.: "Electrolytic Recovery of Chlorine from Hidrochloric Acid". *Ind. Eng. Chem., 54* (4), 78 (1962).
ANON: "Oxidation solves waste ClH problems". *Chem. Eng.*, 42 mayo (1961).
CONCE, J. S.: *Chlorine, its manufacture, properties ans uses*. Reinhold Publ. Corp., Nueva York, 1962.
PLETCHER, D.: *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall, 1982.
COULTER, M.: *Modern Chlor-Alkaly Technology*. Ellis Horwood, Chichester 1980.
HOCKING, H. B.: Modern *Chemical Technology and Emission Control*. Springer-Verlag 1984.

6

LA LITOSFERA I: SÍLICE Y ARCILLA COMO MATERIAS PRIMAS

Prof. Dr. A. VIAN

6.1 Introducción
6.2 La sílice como materia prima
6.3 La arcilla como materia prima
Ejercicios
Bibliografía

6.1 INTRODUCCIÓN

Las rocas magmáticas primitivas, que fueron en tiempos la cara externa de la Tierra, han sufrido alteraciones en los sucesivos periodos geológicos, produciéndose numerosos minerales, en general finamente divididos, como corresponde a los procesos de erosión física y química a que deben su origen. Esos minerales forman hoy los terrenos superficiales, el suelo.

Las rocas primitivas abundan en feldespatos (un 60% como promedio), cuarzo (un 12%), micas (4%) y silicatos ferromagnésicos (17%). La mayor o menor acidez de la roca originaria, el pH dominante en las condiciones del ataque, el mayor o menor drenaje habido durante el proceso y la aportación por las aguas de sustancias extrañas que han alterado las condiciones han dado lugar a productos de composición y propiedades muy variables.

Los feldespatos ($6\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot M_xO$; M = elemento alcalino o alcalinotérreo) han perdido, por la acción del H_2O y del CO_2, el M_xO en forma soluble de carbonato o bicarbonato. La estructura original se desintegraría después completamente (MATTSON) pasando la sílice y la alúmina al estado de gel[1] y éstos coprecipitarían formando aluminosilicatos con distinta porción $SiO_2/Al_2O_3/H_2O$, y de carácter coloidal, como:

$2\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2\ H_2O$,	*caolinita*
$2\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$,	*halloisita*
$3\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$,	*beidellita*
$4\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$,	*montmorillonita*

quedando disperso el exceso de SiO_2 respecto a la composición original.

Las micas, por hidratación, han dado minerales como

$$24\ SiO_2 \cdot 8\ Al_2O_3 \cdot 3\ MgO \cdot 2\ K_2O \cdot 12\ H_2O,\ \textit{illita}.$$

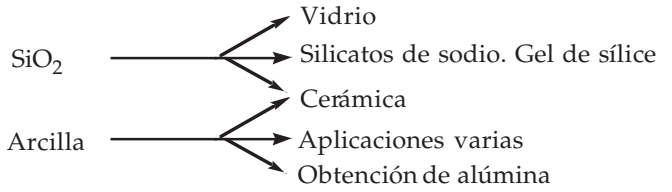
El cuarzo, al disgregarse la roca madre, quedaría en mejores condiciones para el ataque físico, especialmente el determinado por los cambios de temperatura, e iría perdiendo tamaño.

Los productos así formados han podido permanecer en el origen (yacimiento primario) y también ser arrastrados por los meteoros y depositarse en otros lugares (yacimientos secundarios). Las sales solubles, como los carbonatos alcalinos y los bicarbonatos alcalinotérreos, de Mg y de Fe, han podido separarse por las aguas hacia el mar. El gel de sílice, más o menos contaminado en su desplazamiento, y coagulado, formaría los depósitos de ópalos, cuarcitas, sílex, etc. El cuarzo respondería de la formación de los terrenos arenosos. Los aluminosilicatos, por su parte, han dado lugar a los terrenos sedimentarios genéricamente llamados *arcilla*, bien suelta, como en las tierras de labor, o en capas compactas como las pizarras o esquistos. Ha debido ser fácil la sedimentación mixta o conjunta; de ahí la frecuencia con que se encuentran en la arcilla CO_3Ca, SiO_2 libre, compuestos de hierro y de magnesio, etc., que modifican fundamentalmente sus propiedades utilitarias[2].

[1] Hay otra teoría que no admite la desintegración total. El ataque solubilizaría los componentes M_xO (K_2O en el caso de la ortosa, Na_2O en el de la albita, etc.) y extraería una parte del SiO_2 en forma coloidal, quedando el resto de la estructura original transformada en el aluminosilicato correspondiente.

[2] A. HOYOS y F. GONZALEZ GARCÍA: Génesis de la Arcilla. C.S.I.C. Monografía n° 19 (1949).

En este capítulo se estudiarán dos de las materias primas cuyo origen se acaba de citar: sílice y arcillas, y aparecerán las siguientes direcciones industriales:



Este esquema se completará más adelante (capítulo 7) con el estudio del cemento portland, que tiene por materias primas básicas la arcilla y la caliza, con lo que quedará cubierto el campo más destacado del empleo industrial de la arcilla como materia prima.

En temas posteriores se estudiarán otras materias de la litosfera como las sales potásicas, el yeso y los fosfatos, excluyendo las menas metálicas, por las razones expuestas.

6.2 LA SÍLICE COMO MATERIA PRIMA

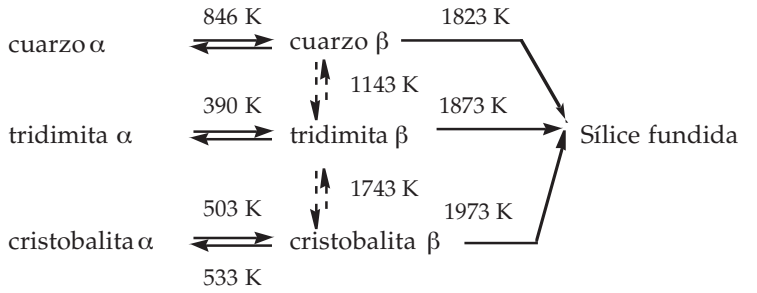
6.2.1 Propiedades generales de la sílice

La forma más corriente de la sílice en la Naturaleza es el cuarzo. Otras formas alotrópicas del SiO_2 son la tridimita, la cristobalita y la sílice amorfa.

El átomo de silicio coordina a 4 átomos de O, según las cuatro direcciones de un tetraedro; quedan así libres 4 valencias —una de cada oxígeno— que se saturan por unión con otros grupos coordinados similares. Así, a base del macroides $(SiO_4)^{4-}$, se forma el complejo $(SiO_2)_x$, cuya elevada molecularidad responde a las propiedades de la sílice, no explicables con la fórmula SiO_2 con que convencionalmente se la representa.

Las formas cristalizadas presentan variedades que se conocen como cuarzos α y β, tridimitas α y β y cristobalitas α y β. Se transforman unas en otras por acción del calor. Las transformaciones son lentas, algunas lentísimas, y se pueden acelerar (con óxidos alcalinos, por ejemplo).

Las temperaturas de transformación[1] son (las muy lentas, en flechas de trazos):



[1] Las temperaturas se dan en este capítulo en kelvines (K) y en grados centígrados. La temperatura en K es igual a la temperatura en °C más 273.

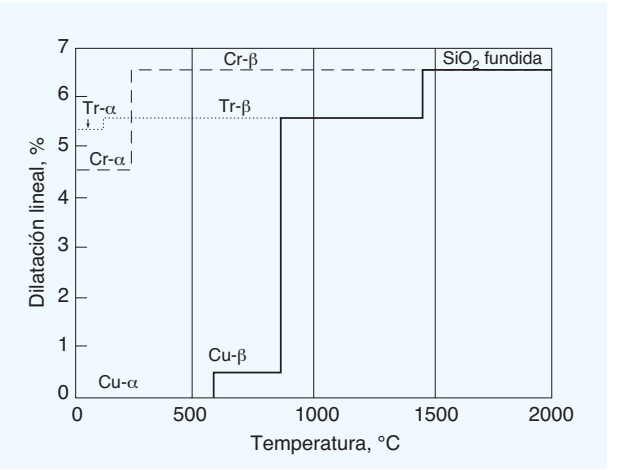


Figura 6.1 Dilatación de la sílice cristalizada.

La figura 6.1 indica la dilatación que acompaña a estas transformaciones, cuya importancia práctica se verá más adelante (Cerámica). Obsérvese, en particular, la gran dilatación al pasar de cuarzo β a tridimita β.

6.2.2 Vidrios de sílice (cuarzo) y sodocálcicos

La constitución de la sílice a base de macromoléculas con fuertes afinidades intermoleculares explica su alto punto de fusión. Al fundir la sílice se rompe la ordenación cristalina, y si el producto se enfría con relativa rapidez se presenta el fenómeno de la sobrefusión que caracteriza al "estado" vítreo; la gran viscosidad que adquiere la masa al perder temperatura, consecuencia de la fuerte interacción molecular, impide que las unidades moleculares alcancen las precisas posiciones relativas que necesita la cristalización, conservándose el desorden propio del estado líquido, pero adquiriendo la masa una rigidez y resistencia características de los cuerpos sólidos.

El llamado "estado vítreo" es, pues, metastable. No se alcanzaría si el enfriamiento fuera suficientemente lento. Además, si un vidrio se calienta prolongadamente a temperaturas próximas a las de su fusión franca, en las caras libres —o en las burbujas que frecuentemente pueden conservarse en su interior— aparecen cristales; el producto se *desvitrifica* porque las agrupaciones atómicas adquieren movilidad bastante para situarse en posiciones de menor energía y formar red cristalina.

Además del SiO_2 son muchas las sustancias vitrificables. El agua misma, si se enfría bruscamente a -70 °C (203 K) adquiere el estado vítreo, aunque de escasa estabilidad. Entre otras sustancias de interés práctico para la obtención de vidrios figuran: B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, WO_3, de carácter ácido, que junto al SiO_2 son los cuerpos llamados *formadores de vidrios*. En estos cuerpos, las unidades estructurales (tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$ en el caso del SiO_2) se unen por los vértices de O, sólo por los vértices y por tres vértices cuando menos, para formar redes tridimensionales en las que cada átomo de O está unido a dos átomos distintos de Si.

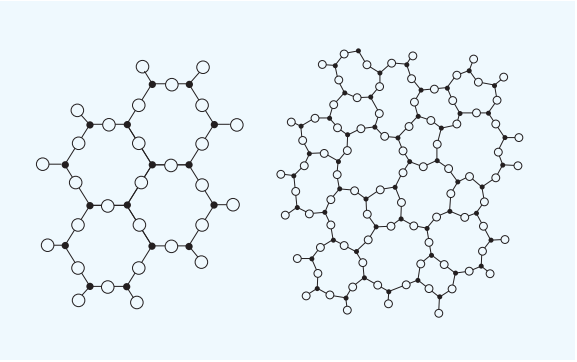


Figura 6.2 Estructura del cuarzo cristalizado (izquierda) y del vidrio de cuarzo (ZACHARIASSEN).

La figura 6.2 representa en el plano las estructuras del cristal de cuarzo y del vidrio de cuarzo. Puede observarse cómo en los vidrios hay una cierta ordenación molecular, y que es el hecho de no ser periódica lo que les separa del estado cristalino. Puede decirse que hay orden *en* las cadenas moleculares, pero no *entre* ellas.

La propiedad expuesta justificaría que la sílice hubiera resuelto por sí el problema de la obtención de vidrios industriales, pues además estos productos reúnen unas propiedades utilitarias excepcionalmente buenas: buenas refringencia y transparencia, refractariedad, resistencia al choque térmico, resistencia mecánica y resistencia química (insolubilidad). Y, sin embargo, no es así y ha habido que acudir a otras composiciones, aun perdiendo en algunas propiedades, porque el vidrio de sílice presenta dos importantes inconvenientes:

a) Su elaboración exige altas temperaturas (cerca de los 2270 K) y esto crea dificultades varias en la economía calorífica y en la resistencia de los refractarios.

b) Por su gran viscosidad, la masa fundida se trabaja mal y tiende a conservar en su seno burbujas que hacen desmerecer al producto. No puede rebajarse la viscosidad elevando la temperatura, porque se acentuarían las dificultades de *a*.

Por ello resulta necesario disminuir la viscosidad por vía química, buscando mezclas adecuadas cuya fusión será en todo caso más pronta que la de los productos que se mezclan.

Un primer recurso es fundir el SiO_2 con óxidos alcalinos (o los hidróxidos o carbonatos, que se descompondrán en la fusión). Pero con pequeñas proporciones de álcalis no se alcanza el estado vítreo, y con mayores adiciones se obtienen vidrios inutilizables porque son solubles. El álcali se sitúa entre los elementos de la red silícea, hace más cortas las cadenas principales y debilita las acciones intermoleculares, por lo que da productos que, lógicamente, se ablandan antes por la acción de la temperatura, son menos resistentes mecánicamente y se disuelven con mayor facilidad.

Sin embargo, si a la composición binaria $SiO_2—Na_2O$ se le incorpora CaO en ciertas proporciones (con mezclas $SiO_2—CaO$ no se obtienen vidrios), se atenúa el

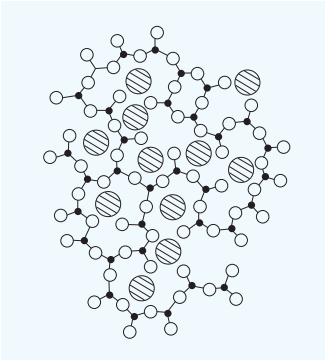


Figura 6.3 Estructura de un vidrio sodocálcico.

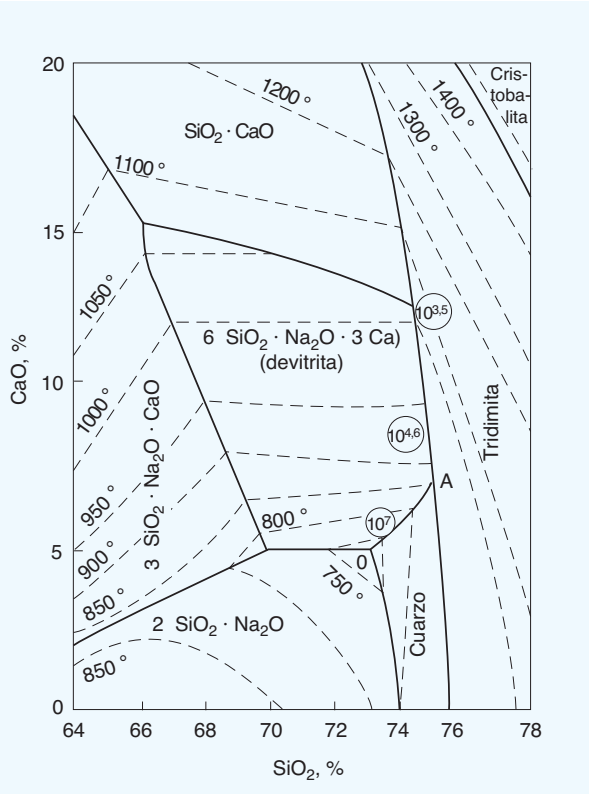


Figura 6.4 Diagrama SiO_2—CaO—Na_2O indicativo de la composición de los productos de la desvitrificación y las temperaturas de líquidos. En círculo, las viscosidades en poises. Las temperaturas en °C.

efecto debilitador del álcali y se disminuye la solubilidad del sistema base consiguiéndose vidrios prácticamente insolubles aun cuando la temperatura de ablandamiento es todavía menor que la de aquél. La base SiO_2—CaO—Na_2O caracteriza a los vidrios "sodocálcicos", de gran importancia económica, pues son el 90% de la producción mundial.

El Na_2O y el CaO actúan como *modificadores de la red*, según la terminología de ZACHARIASSEN, autor de la teoría hoy más aceptada de la constitución de los vidrios. La figura 6.3 representa en el plano la estructura de un vidrio sodocálcico. Los círculos rayados interpuestos serían los elementos modificadores de la red tridimensional principal —Si—O—Si—.

Dentro del sistema SiO_2—CaO—Na_2O (figura 6.4), la zona de los vidrios industriales es relativamente pequeña y está situada por encima y alrededor del eutéctico O, de 725 °C (73,5% SiO_2, 5,2% CaO, 21,3% Na_2O), particularmente en la línea *O A*. La composición del eutéctico corresponde al vidrio "Corning 015", empleado para electrodos de vidrio.

Comparativamente puede decirse que a mayor contenido en SiO_2, mayores resistencias y menor coeficiente de dilatación, pero se necesitan mayores temperaturas de trabajo. A mayor contenido en CaO, menor solubilidad, pero mayor tendencia a la desvitrificación (por precipitación de *devitrita*, $6\,SiO_2 \cdot 3\,CaO \cdot Na_2O$, o de *wollastonita*, $SiO_2 \cdot CaO$). Cuanto más predomina el Na_2O, menores viscosidad y temperatura de fusión, pero mayor solubilidad. Del compromiso entre estas acciones salen las composiciones particulares de los vidrios sodocálcicos industriales, las que deben ajustarse de acuerdo con el uso a que se destinen los productos y las facilidades de fusión o de moldeo necesarias. Son bien distintas las solicitaciones del uso y la forma de elaborar un vidrio para botellas, un vidrio para ventas u otro para bombillas, por ejemplo, aun siendo los tres de la misma composición básica.

Donde ya no puede llegarse con la composición base $SiO_2 \cdot CaO \cdot Na_2O$ (vidrios refractarios, de laboratorio, para ampollas de inyectables, ópticos, etc.), se impone el empleo de vidrios especiales.

6.2.3 Vidrios especiales

La universal predilección por el sistema sílice-cal-sosa está justificada por la baratura de las materias primas. Pero cuando se necesita mejorar alguna de sus propiedades se pueden sustituir parcial o totalmente los tres óxidos citados por otros de acción análoga. Así se emplean:

a) B_2O_3, Al_2O_3, WO_3, P_2O_5, etc., como "formadores de la red" (SiO_2 es el típico formador). El B_2O_3 da lugar a los vidrios sílico-bóricos, de gran resistencia química y bajo coeficiente de dilatación (resistencia al choque térmico), pues su presencia permite buena trabajabilidad con dosis bajas de álcalis. También el Al_2O_3 mejora la resistencia química y evita la desvitrificación, aunque aumenta la viscosidad de los baños.

b) MgO, PbO, BaO, ZnO y K_2O como "modificadores" (que es el papel del CaO y del Na_2O en los sodocálcicos). El MgO evita la desvitrificación; el PbO eleva las características ópticas (brillo, índice de refracción, dispersión) y protege contra la desvitrificación, pero perjudica a la resistencia química; el K_2O da productos de gran resistencia óhmica (lámparas, Electrónica); el ZnO aumenta la fluidez sin perjudicar al coeficiente de dilatación.

En realidad, el papel de formador o modificador de la red vítrea no es tajante; algunos óxidos actúan de una y otra manera. La teoría de Zachariassen explica así estos extremos: la atracción culombiana interiónica viene dada por

$$f = k(Z_1/a^2)$$

siendo a la separación, dependiente del radio, y Z_1 la valencia del ion considerado. En la constante k se engloban la carga iónica unitaria, que es constante, y la valencia del ion opuesto (O^{2-}), también constante. En la tabla 6.1 se recogen los valores de Z_1/a^2 para varios casos.

El Al, por ejemplo, en pequeñas adiciones está como AlO_4^{4-}, intercalándose sus tetraedros en la línea principal de los SiO_4^{4-}; actúa entonces como formador. Pero, como su radio es mayor que el del Si, los tetraedros son mayores, y por ello más desorden reticular y más acusado carácter vítreo. Si se eleva el contenido llega a coordinar con índice 6, y en-

Tabla 6.1 Formadores y modificadores de red.

Catión	Carga	a(Å)	Z_1/a^2	Papel en el vidrio
P	5	1,54	4,3	Formadores típicos
B	3	1,36	3,2	
Si	4	1,60	3,1	
Ti	4	1,96	2,1	Frecuentemente formadores
Al	3	1,86	1,7	
Fe	3	1,95	1,6	
Zr	4	2,27	1,5	
Mg	2	2,05	0,9	Intermedios
Zn	2	2,10	0,9	
Fe	2	2,15	0,9	
Ca	2	2,42	0,7	Modificadores típicos
Pb	2	2,74	0,5	
Na	1	2,30	0,4	
K	1	2,71	0,3	

tonces no puede estar en la línea del formador y actúa como modificador, aflojando aquella y haciéndola más atacable.

El B mismo, hasta un 12% es formador (I. de C. = 4) y mejora las resistencias química y mecánica, pero pasado ese límite actúa como B^{3+} y modifica (debilita) la red.

En general, cuanto mayor es el cociente Z_1/a^2, el vidrio tiene mayores resistencias térmica, química y mecánica y mayor dureza. Y cuando las uniones $Si—O—Si$ se sustituyen por $Si—O—M\epsilon$ (lo que supone menor Z_1/a^2) se debilita, aunque se hace más trabajable.

6.2.4 Composición química de los vidrios comerciales

Las tablas 6.2 y 6.3 recogen las composiciones de algunos vidrios comerciales frecuentes (ordinarios, especiales y ópticos).

6.2.5 Materias primas de la industria vidriera

Las mezclas que han de alimentar los hornos de fusión son, por lo general, los óxidos correspondientes a la composición deseada. Así, se utilizan arena (SiO_2), PbO (ó Pb_3O_4), B_2O_3, P_2O_5, CaO, ZnO, etc. Otras veces se emplean combinaciones que a la temperatura del baño originan el óxido y productos volátiles que se eliminan con los humos de la combustión. Es éste el caso de los siguientes compuestos, entre otros: $Al(OH)_3$, BO_3H_3, $B_4O_7Na_4 \cdot 10\,H_2O$, CO_3Na_2, CO_3K_2, CO_3Ca, F_6AlNa_3, alguno de los cuales, como se ve, aportan más de uno de los elementos del vidrio.

Para los álcalis se emplea a veces la forma sulfato, más barata pero que exige incorporar carbón para facilitar la descomposición:

$$SO_4Na_2 + C \longrightarrow SO_3Na_2 + CO$$

$$SO_3Na_2 \longrightarrow SO_2 + Na_2O$$

Tabla 6.2 Composición de algunos vidrios comerciales.

Vidrios ordinarios					
Tipo	**SiO_2**	**CaO**	**Na_2O**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**
De botellas, verdoso	60-65	13-20	7-15	2-7	< 2
De botellas, blanco	71-76	5-15	12-18	1-4	-
Para espejos	70-73	13-15	10-15	0,5	< 0,1
Para laminados	71-74	10-15	13-17	0,5	< 0,2
Para bombillas	72-75	10-12	12-15	0,1	-
Corriente	72-74	10-12	12-18	1-2	-
Vidrios especiales					
					Varios
de Bohemia	72-76	8-10	0-3	1	12-15 K_2O
Pyrex	80,5	-	4,5	8,2	$12B_2O_3$, 0,8ZnO
Durax	75	-	3,5	5,5	$15B_2O_3$, $1K_2O$
Jena	70-72	1-2	10-12	5	$12B_2O_3$

Tabla 6.3 Composición de algunos vidrios ópticos.

Tipo	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	BaO	ZnO	PbO	Al_2O_3	As_2O_3
Crown boro-silicato	69,6	14	8	3	-	-	-	-	8	0,4
Crown duro	69,5	-	-	19	11	-	-	-	0,3	0,2
Crown ligero	57,1	1,8	-	13,7	0,3	26,9	-	-	0,2	0,1
Crown pesado	34,5	10,1	-	-	-	42	7,8	-	5	0,5
Flint ligero	60,6	-	-	13,9	-	2,5	-	22,5	0,3	0,1
Flint pesado	27,3	-	-	-	-	-	-	71	-	0,1
Flint tratado	-	42,8	-	-	-	-	-	52	5	0,2

Facilita esta reacción —y las otras descomposiciones, como las de los carbonatos sódico, cálcico y magnésico, frecuentemente empleados— el hecho de que los óxidos se van combinando con el SiO_2 a medida que se forman:

$$Na_2O + SiO_2 \longrightarrow SiO_3Na_2$$

Las exigencias de pureza para las materias primas se limitan a rechazar la presencia de impurezas que puedan perjudicar a la masa vítrea por su *insolubilidad* en la misma o porque la *coloreen* en forma indeseada. Las materias primas no naturales (CO_3Na_2, BO_3H_3, etc.), se obtienen sin dificultad en condiciones adecuadas. El control principal se ejerce sobre las naturales, como la arena, tanto por su importancia cuantitativa como porque pueden contener cantidades de FeO prohibitivas.

El vidrio menos exigente al respecto es el de botellas, y aun así se limita la proporción de Fe al 2% para que el tono verdoso no sea demasiado intenso. El vidrio de ventanas no debe tener más del 0,5%. Los vidrios ópticos, en general, y los permeables al ultravioleta,

en particular, imponen menos de 0,01% Fe, y aun así debe estar en forma ferrosa en el vidrio. Con tal fin se incorpora al baño carbón fino, ácido oxálico, aluminio, etc.

Los contenidos bajos de FeO se disimulan incorporando al baño pequeñas cantidades de oxidantes, como nitratos o peróxidos: el MnO_2 se conoce desde antiguo con el nombre de "jabón de vidrieros" y su función es oxidar el Fe^{2+} (verdoso) a Fe^{3+} (amarillo, más atenuado); el manganeso pasa a la forma Mn^{2+}, cuyo tono purpúreo se complementa con el férrico.

Entre las materias primas cabe citar los desperdicios de vidrio de fusiones anteriores, los vidrios recuperados, etc. No sólo son materias primas baratas, sino que su presencia en la "frita" (mezcla molida preparada para la fusión) favorece la fusión y protege a los refractarios del ataque de los componentes puros. Actualmente, para ahorrar materias primas y proteger el medio ambiente de estos residuos, se procura recoger los recipientes de vidrio y reciclarlos a las fábricas, que los muelen e incorporan a la frita. En España sólo se recupera un 25% de la producción de botellas (unas 300 000 toneladas/año), de una producción de 1,2 millones de toneladas/año (1991). El reciclado supone un ahorro de 1,2 t de materias primas y 130 kg de combustible, por tonelada de vidrio.

6.2.6 Fabricación del vidrio

La fabricación consiste esencialmente en preparar la mezcla adecuada de materias primas, y fundirla. Luego vendrá el moldeo del fundido y su estabilización contra las tensiones. Y por último, el acabado comercial (rotulado, pulido, tallado, etc., si es el caso).

La mezcla de materias primas dosificadas —previo análisis— necesita estar bien molida para acelerar los procesos de fusión. Se acostumbra emplear molinos tubulares con alimentación múltiple controlada, para moler y mezclar simultáneamente.

Los hornos utilizados pueden ser continuos o discontinuos; los primeros para producciones pequeñas. En todos los casos, y por la importancia del rendimiento de la combustión en la economía de la fabricación, se emplean regeneradores del calor.

Los hornos discontinuos son del tipo Martin-Siemens, en los que se disponen crisoles de gran tamaño (a veces carga cada uno 1 tonelada de frita). El empleo de crisoles está particularmente indicado cuando el vidrio es sensible al gas de combustión. Por ejemplo, los vidrios de plomo se afectan por los compuestos de S, el CO, etc.

Los hornos continuos, de mucho mejor rendimiento calorífico, consisten en largas balsas o canales, que se cargan y descargan continuamente por los extremos opuestos (figura 6.5). La carga primero funde, y a medida que avanza, se calienta por radiación-convección; así, lentamente, se van disolviendo los óxidos, homogenizándose la masa y desprendiéndose las burbujas de aire interpuesto y de gases procedentes de la deshidratación y descomposición de las materias primas (carbonatos, por ejemplo), lo que constituye el periodo de "afino". Para facilitar el afino se inyecta a veces en la masa fundida vapor de agua, o se incorporan a la frita sustancias gasificables ($SO_4(NH_4)_2$, NO_3NH_4, etc.), para que las burbujas grandes que así se forman y son más fácilmente desprendibles engloben y arrastren a las pequeñas, tan difíciles de eliminar por su gran relación superficie/volumen. (La fuerza ascensional, proporcional al volumen, está neutralizada por el gran rozamiento, que es proporcional a la superficie.) Igualmente, las materias insolubles o de difícil digestión —trozos de refractario, por ejemplo—, se espuman al final separándolas mecánicamente de la

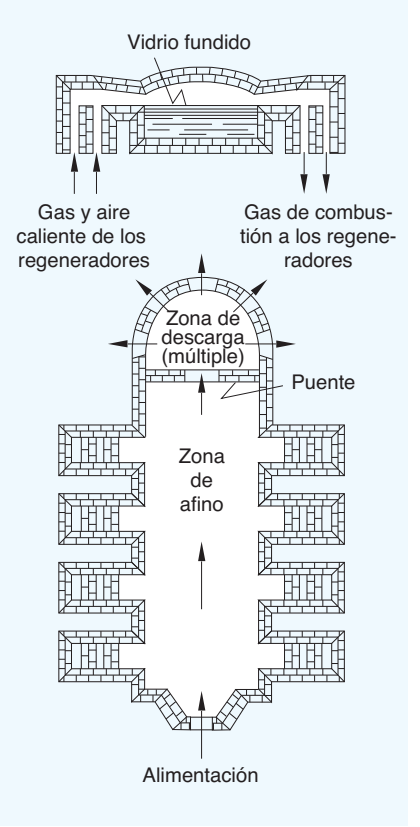


Figura 6.5 Horno vidriero de balsa, continuo. Vista en planta (abajo) y en sección vertical (arriba).

superficie. El afino es la fase más lenta de la fabricación; por eso para forzar la capacidad de los hornos continuos cabe elevar la temperatura de esta zona o alargarla.

Se prefieren los combustibles gaseosos (gas natural, de gasógeno, de agua) porque además de no contaminar el baño con cenizas, pueden precalentarse fácilmente en los regeneradores. También se emplean mucho los combustibles líquidos (fuelóleo) que en ocasiones se precalientan con recuperadores del calor. También se emplea algunas veces el aire enriquecido, como comburente. Salvo en vidriería óptica, se usa poco la calefacción eléctrica, por cara.

La temperatura de fusión más frecuente es de 1573-1673 K, variando según la composición que se trabaje. En la zona de afino se fuerza en unos 100° ó más para facilitar sus acciones. Es importante la elección de buenos refractarios (silicoaluminosos altos en alúmina, o silíceos) por las fuertes solicitaciones químicas, térmicas y mecánicas a que están sometidos. Aun así siempre aparecen en el análisis del vidrio componentes del refractario, que suele ser silicoaluminoso.

La materia afinada se extrae del horno o crisol para moldearla. En los hornos continuos la extracción es también continua y automática. El moldeo se hace por soplado, colada o laminado, operaciones que están hoy completamente mecanizadas. Para obtener un buen moldeo hay que aprovechar el intervalo de temperaturas en el que la viscosidad del fundido pasa de 10^2 Pa · s [1] (zona de salida del horno) a 10^7 Pa · s en que la rigidez del vidrio lo hace ya intrabajable. Este intervalo de trabajo varía, se comprende, con el trazado de la curva viscosidad-temperatura, que depende de la composición. Para modificar convenientemente este intervalo se incorpora a veces a la frita algún "flujo".

Terminado el moldeo se dejan enfriar los objetos lentamente, para impedir su fractura. Aun así, las tensiones originadas en la masa por la distinta velocidad con que se enfrían las distintas capas de un objeto comunican al vidrio una sensibilidad no deseable.

Un recocido elimina en gran parte esas tensiones. El recocido consiste en calentar los objetos a una temperatura en que la viscosidad de la masa alcanza los 10^{12} Pa · s (700 K para los vidrios de plomo, 870 K para los sodocálcicos, 1020 K para los boroaluminocálcicos, 1450 K para los de sílice). El vidrio es entonces suficientemente rígido para no deformarse y suficientemente blando para que la malla vítrea se distienda sin que llegue a cristalizar. Tiene importancia la velocidad de calefacción seguida para alcanzar la temperatura de recocido; es inversamente proporcional a los cuadrados del coeficiente de dilatación y del espesor de la pieza.

Ciertos objetos se templan (enfriamiento brusco controlado) para hacerlos "irrompibles" frente al golpe. Un rayado fuerte, en cambio, o un golpe suficientemente brusco puede desencadenar las tensiones del temple y fracturar el objeto, pulverizándolo. Los vidrios para parabrisas son laminados templados que al romperse se pulverizan y no se astillan.

Los laminados sufren un tratamiento final, un pulimento, para corregir y abrillantar sus caras (lunas de ventanas, escaparates, etc.).

6.2.7 Vidrios especiales

6.2.7.1 Vidrio Vycor

Los invetigadores de la Compañía Corning resolvieron de manera muy original la obtención de objetos de vidrio con 96% de sílice eludiendo el empleo de temperaturas tan elevadas como exigiría una frita de tan poca termoplasticidad. Es el vidrio "Vycor", muy utilizado por su alta resistencia química, a la temperatura y a los choques térmicos (material de laboratorio y de cocina). Se prepara a partir de una frita bastante fusible a base de sílice, ácido bórico y sosa, y siguiendo la técnica usual se moldean los objetos. Después se recuece, con lo que —aquí empiezan los aspectos originales— la masa vítrea se segrega en dos fases: una bórico-silícea y otra bórico-sódica. Después de fríos (373 K) los objetos se llevan a un baño ácido (ClH · 3N, SO_4H_2 · 5N), en los que se disuelve la fase alcalina, quedando el objeto reducido a una especie de esqueleto de fase borosilícea (96% SiO_2 + 4% B_2O_3). Un nuevo recocido cierra los poros. Las propiedades del Vycor son muy parecidas a las del cuarzo y superiores a las del Pyrex, como puede verse en la tabla 6.4.

[1] Se trata de la unidad de viscosidad del sistema internacional (SI), el *pascal* × *segundo*, que es 10 veces mayor que la unidad c.g.s., todavía en uso, llamada *poise*.

Tabla 6.4 Propiedades de los vidrios de cuarzo Vycor y Pyrex.

Características	Sílice	Pyrex	Vycor
Temperatura de reblandecimiento, K	1923	1093	1780
Temperatura de recocido, K	1413	806	1163
Temperatura de fluencia, K	1343	783	1063
Densidad, toneladas/m^3	2,20	2,23	2,18
Coeficiente de dilatación, K^{-1}	$0{,}5 \cdot 10^{-6}$	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	$0{,}8 \cdot 10^{-6}$

6.2.7.2 Vidrios con aditivos

La incorporación a las fritas de óxidos o metales *colorea* los vidrios con tonos variables según la base y el grado de dispersión que alcance el colorante. Si la dispersión es coloidal, la coloración es por difracción, determinando el tono de color el tamaño de las partículas dispersas.

Otras adiciones modifican la *permeabilidad* o *absorbancia* de los vidrios para determinadas radiaciones de la parte no visible del espectro (vidrios atérmanos, para ultravioleta, etc.).

Los *vidrios opacos* se obtienen por adición de criolita, espatoflúor, FNa, SnO_2 ó ceniza de huesos.

6.2.7.3 Vidrios de seguridad

Éstos son un emparedado de una lámina de plástico transparente (alcohol polivinílico, celuloide) entre dos de vidrio.

La resistencia de los *laminados* mejora mucho con temples especiales. Las lunas "Armour" se templan en corriente de aire con un gradiente determinado y poseen una resistencia al impacto unas nueve veces superior a la normal.

El *templado* en baños de silicona, desde 200 °C, eleva la resistencia a la flexo-tracción unas once veces. Parece ser que la silicona se introduce en las microfisuras superficiales del vidrio y las suelda. Estas fisuras existen siempre en los vidrios y son las responsables de que las resistencias sean muy inferiores a las que se calculan teóricamente para estos materiales.

6.2.7.4 Esmaltes

Los esmaltes son vidrios opacos y coloreados, con una fusibilidad y coeficiente de dilatación compatibles con los del metal, porcelana o vidrio que han de recubrir. Sus características varían mucho según se pretendan efectos artísticos o de protección química.

6.2.7.5 Vitrocerámicos

Dentro de los vidrios especiales se incluyen los inventados por Stookey (1964), llamados *vitrocerámicos*. Son de estructura policristalina, condición que adquieren, por cristalización controlada, unas composiciones determinadas (ver tabla 6.5). Los componentes (primera columna) se pulverizan bien, mezclan y funden. Luego se les incorporan los "nucleantes" (segunda columna) a temperaturas en que las visco-

Tabla 6.5 Productos vitrocerámicos con varios nucleantes (P. J. Doyle).

Composición	Nucleantes	Fases cristalización	Aplicaciones
$Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ (Al_2O_3 10%)	TiO_2 TiO_2, P_2O_5, ZrO_2	Espomudeno Eucriptita	Útiles de cocina, cambiadores de calor Espejos telescópicos
$Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ (Al_2O_3 10%)	P_2O_5 Cu, Ag, Au	Cuarzo. Bisilicato de Li Metasilicatos de Li	Vitrocerámica. Metales soldados Aparatos fotoquímicos
$Li_2O{\cdot}ZnO{\cdot}P_2O_5{\cdot}SiO_2$	P_2O_5	Disilicato de Li, Silicato de Li y Zn. Cuarzo	Componentes para tubos de vacío
$Na_2O{\cdot}BaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$	TiO_2	Nefelina. Hexacelsina	Vajillas
$MgO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$	TiO_2	Cordierita, Cristobalita	Piezas para misiles

sidades de las masas fundidas están entre 10-100 Pa · s —unos 50 °C por encima del punto de ablandamiento. Luego se eleva la temperatura hasta su cristalización.

En la sección 6.3.5 de este capítulo (Cerámica avanzada) hay otras composiciones muy próximas a estos vidrios especializados.

6.2.7.6 Fibras y películas de vidrio. Biovidrios

Los vidrios —y también las cerámicas— han adquirido importancia en los últimos años al aplicar el vidrio a las comunicaciones —transmisión fotónica de mensajes— y para reforzar polímeros de muchos tipos constituyendo los nuevos materiales llamados *composites* —en castellano ¿compósitos?— y obtener materiales de propiedades superiores para Aeronáutica, Automoción, Náutica, etc.[1] Han influido también en estos avances la búsqueda de nuevos y mejores superconductores a través de óxidos formadores de red vítrea.

Las nuevas técnicas desarrolladas al efecto consisten en:

VÍA SOL-GEL: se parte de sales solubles que se purifican y se llevan al estado sol-hidróxido mediante ajustes de pH y temperatura. El sol se deshidrata a gel, y éste se moldea para obtener la pieza deseada —esfera, fibra, etc.—, la que se acaba por estabilizar por calcinación. Esta técnica es especialmente importante en el campo cerámico.

VÍA ALCÓXIDO: la sílice —y muchos de los óxidos cerámicos— se pueden obtener por esta vía a tamaños moleculares, inferiores, por tanto, al tamaño coloidal del proceso anterior. Con ello se mejora aún más el contacto entre los reactantes en la cocción y, naturalmente, desaparece la necesidad de pulverizar los productos con el riesgo consiguiente de impurificar los materiales por la incorporación de las materias desprendidas por la abrasión de los cuerpos moledores. El moldeo es fácil y las formas obtenidas se estabilizan por sinterización a unos 970 K —recuérdese que los

[1] OKURA, H. y BOWEN, H. K.: *Ceramics Internat*., 12, 161 (1985).
RINCON, J. M.: *Quím. e Ind*., 31, 95 (1985).
ANON.: *Ibid*., 35, 827 (1989).

métodos clásicos necesitan unos 1500 K—. Las materias de partida son alcoholatos, que a su vez se forman a partir de sales o de hidróxidos:

$$Cl_4Si + 4\ C_2H_5OH \longrightarrow SiO(O \cdot C_2H_5)_4 + 4\ ClH$$

El alcóxido (tetraetoxisilano) se vende actualmente a unas 2000 ptas./kg. El derivado bárico se cotiza a más de 450 000 ptas./kg.

Como los alcóxidos son líquidos o sólidos volátiles, se purifican bien por destilación o sublimación. Su hidrólisis conduce a los correspondientes hidróxidos:

$$Si\ (O \cdot C_2H_5)_4 + 4\ H_2O \longrightarrow Si\ (OH)_4 + 4\ C_2H_5OH$$

y por calefacción se llega a los óxidos finales.

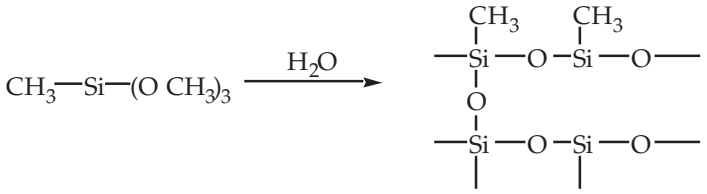
Los tetroxisilanos se emplean para recubrir los vidrios ópticos con una capa de espesor muy pequeño y controlado, que luego transformada en óxido impide que la lente refleje parte de la luz recibida —brillo— y así se aumenta el rendimiento de captación luminosa.

En Óptica se demuestra que entre el espesor, h, la longitud de la luz incidente, λ, y el índice de refracción de la capa, n, se cumple, para una reflexión cero, que:

$$h = \lambda/4n$$

El índice de refracción de la capa de óxido silícico se puede modificar empleando capas formadas por SiO_2-TiO_2 a partir del alcóxido mixto. Para una proporción molar de TiO_2:SiO_2 de 78:12 y un espesor, h, de 600 nm —que corresponde a la luz anaranjada del espectro solar— la luz reflejada es nula. Combinando composición y espesores de película se pueden anular las distintas bandas del espectro y hasta dar a los vidrios cualidades antitérmicas, capacidad para reflejar la radiación infrarroja ($\lambda > 800$ nm), o de protección contra el ultravioleta ($\lambda < 350$ nm)[1].

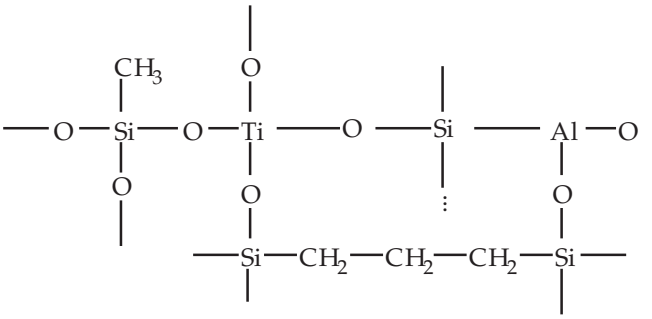
DERIVADOS SÍLICO-ORGÁNICOS: se trata de estructuras silíceas modificadas por aportaciones orgánicas. Se obtienen a partir de alcóxidos que tengan parte orgánica separable por hidrólisis, cual es el caso del metilsilano, cuya condensación conduce a:



El polimetilsilosano —comercialmente "ormosil" 1985— se emplea para lentillas de contacto y recubrimiento de fibras ópticas.

[1] Los índices de refracción de las mezclas de SiO_2 y TiO_2 varían linealmente entre 1,46 para el 100% de SiO_2 y 2,40 para el 100% de TiO_2.

Se obtienen estructuras más complejas, con propiedades especiales, partiendo de mezclas de varios alcóxidos:



Este polímero —con estructura molecular entrecruzada— se puede considerar como un *compósito intramolecular*.

Por su resistencia, flexibilidad y transparencia merecen citarse los productos de copolimerizaciones como la del polimetildisiloxano (pm ~1700, que corresponde a una molecularidad de 19) con tetraésteres como el tetraetilortosiloxano, $SiO_4 \cdot (C_2 H_5)_4$. La copolimerización cruzada garantiza la estructura tridimensional y las buenas propiedades mecánicas. Los autores anglosajones llaman a estos materiales *ceramers* (¿*cerámeros*?).

OBTENCIÓN DE SÍLICE PURA, VÍA GASEOSA, Y DERIVADOS: la inyección en una llama, de Cl_4Si en mezcla con O_2 y H_2 conduce a la lisis del haluro:

$$Cl_4Si + O_2 + 2\,H_2 \longrightarrow SiO_2 + 4\,ClH$$

La sílice producida tiene forma esférica y grano muy fino. El producto resulta formado por agregados, de poca densidad aparente, y se conoce comercialmente como "aerosil".

Del mismo modo, trabajando simultáneamente con haluros varios (Si, B, P, Ge, etc.) se han podido obtener muchas variedades de aglomerados que se emplean como catalizadores y adsorbentes.

Importantísima es la obtención de *nitruro de silicio*, materia de gran interés actual, por estos y otros procedimientos análogos:

Por vía de combustión:

$$3\,SiO_2 + 6\,C + 2\,N_2 \longrightarrow N_4Si_3 + 6\,CO$$

El nitruro aparece en forma micronizada. Por prensado isostático a alta temperatura alcanza resistencias a la flexión de 800 MPa (1000 °C). Resiste muy bien el choque térmico (coeficiente de dilatación = $3{,}5 \cdot 10^{-6}$/K). Se aplica para placas de rotores o turbinas de alta exigencia, cuando ya fallan las superaleaciones de Ni a las que aventaja por una menor densidad que reduce la inercia de rotación y, por ello, dan respuesta más inmediata a las variaciones de carga. Aventaja también a los materiales metálicos en la construcción de cambiadores de calor y para recámaras de combustión de motores diesel, entre otras muchas aplicaciones.

Este importante material se obtiene también por las reacciones siguientes:

$$a)\quad 3\,Si + 2\,N_2 \xrightarrow{1400\ ^\circ C} Si_3N_4$$

$$b)\quad 3\,SiCl_4 + 4\,NH_3 \xrightarrow{plasma} Si_3N_4 + 12\,ClH$$

$$c)\quad 2\,Si(NH)_2 \xrightarrow{1200\ ^\circ C} Si_3N_4 + 2\,NH_3$$

6.2.7.7 Biomateriales vítreos

La Universidad de Kioto ha anunciado recientemente nuevos vidrios de gran interés. Uno de ellos es el "bioglass", vidrio de composición sodocalcicofosfática, de resistencia mecánica un 25% superior al hueso humano y compatible con él. El hueso consiste esencialmente en cristales de apatito reforzados con fibras de colágeno. La composición anunciada por el Dr. Kokubo parece estar constituida por un vidrio de apatito reforzado con beta-wollastonita de estructura fibrosa, ligante. Se emplea como recubrimiento (unos 10 micrones) de las piezas quirúrgicas (titanio, acero inoxidable, etc.) de menor compatibilidad, como rellenos o como piezas unitarias (vertebras).

La misma escuela ha ampliado la aplicación del bioglass incorporando a la composición base óxidos de hierro magnéticos. Estos "biovidrios activos" se pueden implantar alrededor de un tumor, encapsulándolo. Un campo magnético exterior puede producir en ellos un calentamiento local, de unos 44 °C, capaz de acabar con las células malignas.

6.2.8 Silicatos de sodio (vidrio soluble)

Fundiendo arena con sosa o sulfato sódico se obtienen vidrios que no tienen aplicación como tales, por su solubilidad, pero que se emplean mucho en las industrias del papel y cartón (encolante), de los jabones (aditivo para ahorrar grasa), para preparar esmaltes y másticos, para riegos antipolvo (carreteras no asfaltadas), para conservar maderas (ignífugo), para impermeabilizar las construcciones de hormigón y para preparar gel de sílice.

La proporción molar de los constituyentes varía según las aplicaciones. Los productos comerciales tienen una proporción Na_2O/SiO_2 de 1/2 a 1/4, frecuentemente 1/3 (correspondiente a 24% Na_2O y 78% SiO_2). Estos productos (véase figura 6.6) son, en realidad, disoluciones coloidales de SiO_2 en SiO_3Na_2. Las impurezas más frecuentes (CaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3) no suman más del 2% en los productos de calidad.

La fusión se efectúa análogamente a la de los vidrios de construcción, y aun a temperatura parecida (aunque según el diagrama de la figura 6.6 la mezcla 1/3 funde a 1073 K = 800 °C) para acelerar el proceso de digestión de la sílice pulverulenta. La colada se muele groseramente después de fría, y así se expande. Otras veces se disuelve en agua el vidrio sódico, en autoclaves rotatorios, con vapor a 2 atm, y la solución después de filtrada se concentra al 30-40% para obtener el *vidrio soluble líquido*.

La producción española de silicatos de sodio fue de unas 300 000 toneladas en 1990, de la que se exportó un 12%.

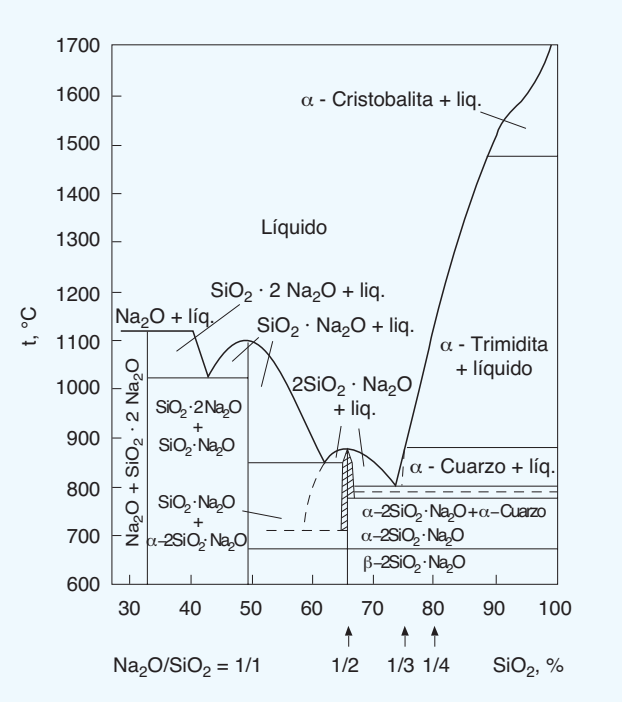


Figura 6.6 El sistema SiO_2 — Na_2O.

6.2.9 Gel de sílice

En disolución, el silicato sódico está hidrolizado, formándose micelas de ácido silícico por sustitución de los grupos ONa^- por los OH^-, menos polarizables:

$$SiO_4Na_4 + 4\,H_2O \longrightarrow \underbrace{SiO_4^{4-} + 4\,H^+ + 4\,OH^- + 4}_{\Downarrow\Uparrow\ (SiO_4H_4)\ \text{micelar}}$$

El SiO_4H_4 no se gelifica debido al alto pH causado por los iones OH^-, pero si éstos se neutralizan por adición de ácidos minerales, fuertes, el sol pasa a gel, coagulando más o menos rápidamente, incluso de golpe, según la bajada más o menos fuerte del pH, la forma de adición del ácido, la temperatura y la composición Na_2O/SiO_2 de la disolución del silicato.

Los 4 grupos OH que coordina el Si son insuficientes, según WEIL y HANSER para bloquear —estabilizar— el fuerte campo del Si^{4+}. La adición de ácido elimina iones OH^-, y al llegar a cierto grado de defecto los distintos Si^{4+} se ven obligados a compartir iones OH^-. Así se forman largas cadenas de ácido polisilícico, y la solución se espesa. Si continúa la adición de H^+ las cadenas se ven obligadas a compartir OH, con lo que las macromoléculas

se hacen tridimensionales, se insolubilizan y coagula la disolución, quedando entre las mallas retenida el agua y los electrólitos existentes. La concentración de sílice en el gel es de un 10% solamente.

El producto coagulado se lava hasta ausencia de electrólito, se deseca y se activa a 573 K. El gel queda así en forma de granos irregulares, de aspecto vítreo. Tiene un desarrollo superficial de unos 500 m^2/g, por lo que es un gran adsorbente. Esto unido a su afinidad por el agua justifica su empleo, cada día más, como desecante de gases. Absorbe un 40% de su peso de agua, y se regenera por simple calefacción. También se emplea con gran éxito como soporte de catalizadores de contacto[1].

Sus propiedades dependen principalmente del desarrollo superficial y del tamaño de los poros. Se han propuesto métodos para modificar esta estructura íntima del producto. En la sección 6.2.7 se han comentado los nuevos métodos para obtener gel de sílice.

6.2.10 Carburo de silicio

De la sílice —arena— se obtiene un producto de gran interés, el *carburo de silicio*, CSi, por reducción con carbón —antracita o, mejor, coque de hulla— y también con gases hidrocarbonados para lograr un producto más puro por la ausencia de cenizas. Las reacciones con carbón (método Acheson) son:

a) $SiO + 2\,C \longrightarrow Si + 2\,CO$ (reducción)

b) $C + Si \longrightarrow CSi$ (carburación)

$SiO2 + 3\,C \qquad CSi + 2CO$

Se necesitan temperaturas muy altas, unos 2200 K. Si se emplea horno eléctrico y carbón, a la mezcla reactiva se le añade ClNa para volatilizar como cloruros las impurezas más corrientes de la arena, que son la alúmina y el óxido de hierro.

El CSi cristaliza en su forma beta, cúbica y de grano fino, a baja temperatura. A temperaturas más altas se produce la forma alfa, hexagonal, de cristales mayores.

En el comercio se conoce al CSi como *carborundum*, *carbosilita* y *cristalón*. Es muy resistente física y químicamente. Posee una dureza extraordinaria, pareja a la del carburo de boro y el diamante, de ahí su uso como abrasivo —lijas, superficies antideslizantes— para el de menos pureza, y como conductor del calor y la electricidad e infusibilidad, en otras aplicaciones. Los nuevos métodos cerámicos esbozados en otras páginas de este capítulo permiten fabricar un carborundo de gran pureza y grano muy fino e incluso obtenerlo en forma de fibra continua. (Ver sección 6.3.5: Cerámica avanzada.)

6.3 LA ARCILLA COMO MATERIA PRIMA

6.3.1 Constitución de los minerales de arcilla

La constitución de las arcillas se explica considerando las circunstancias de su formación. A pH adecuado, el sol de sílice, $Si(OH)_4$, formado por el ataque de la roca feldespática se polimerizaría según el proceso descrito al tratar de la formación del

[1] A. VIAN y S. JIMÉNEZ. El gel de sílice. Anales de la R. S. Española de Física y Química, L (B), 517, n° 5, mayo 1954.

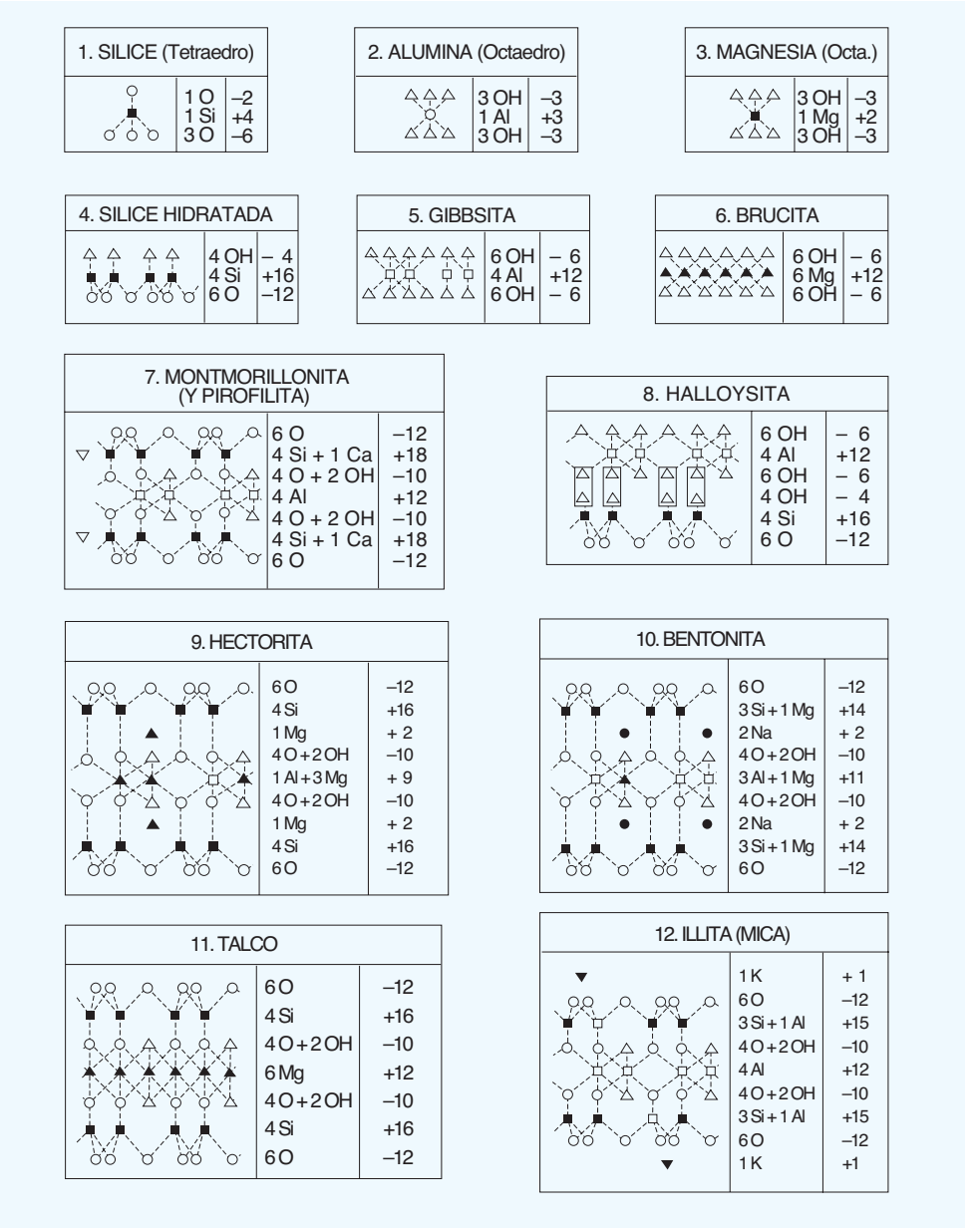


Figura 6.7 Representación en el plano de la estructura de los minerales de arcilla.

gel de sílice. Otro tanto ocurriría simultáneamente con el sol de alúmina. La interacción de los productos de ambos procesos de policondensación daría lugar a moléculas gigantes y coloidales que primero coagularían y después perderían su carácter amorfo al tener tiempo de orientarse los poliedros fundamentales, para dar los dife-rentes minerales de arcilla, cristalinos y con estructuras como las que pueden verse en la figura 6.7. Es fácil observar que la unidad estructural de la *caolinita* resulta de la superposición, una a una, de capas de polímeros de sílice hidratada y de alúmina hidratada ($Al_2(OH)_6$, gibbsita), y cómo la de la *montmorillonita* es consecuencia de la interposición de una capa de gibbsita polímera entre dos de sílice hidratada también polímera. La unión entre capas se efectúa por puentes de oxígeno.

Las especies caolinita y montmorillonita que se acaban de citar son los dos minerales-tipo de arcilla más característicos e importantes. De ellos se derivan otras muchas especies, que también forman parte de las arcillas, y cuyas diferencias estructurales provienen de la interposición sustituyente de octaedros de alúmina en las capas de tetraedros de sílice, o viceversa, o de la sustitución de unidades de sílice o de alúmina por otros hidróxidos también coloidales, presentes en el momento de la policondensación. Un ejemplo sería la *hectorita*, en cuya estructura aparece la sustitución isomórfica parcial de elementos de *gibbsita* por los de *brucita* ($Mg_3(OH)_6$ hidróxido magnésico, de coordinación octaédrica, como la gibbsita). En la *bentonita*, que es también de estructura montmorillonítica, aparece igualmente la sustitución de Al por Mg. La sustitución de los iones Al de la capa de gibbsita en una estructura montmorillonítica, por hierro, da lugar al mineral *nontronita*. Cuando de tales sustituciones no resulta una estructura suficientemente compensada, ésta se equilibra quimisorbiendo iones del medio en que se produjo la condensación. Así se explica la inclusión de Na en la estructura de la bentonita, por ejemplo. Véanse al respecto los repartos de cargas de la figura 6.7.

Para comparación y complemento de esta información se incluyen en la figura las estructuras de la *illita* (derivada de la mica) y el *talco*, que como puede verse es el emparedado de una capa de brucita entre dos de sílice. El resultado es una estructura neutra que no necesita iones extraños para equilibrarse.

Estas estructuras se han deducido por espectrografía de rayos X y explican las propiedades principales de los minerales de arcilla. Los OH de la estructura tienen un carácter químico parecido al de los fenoles, ligeramente ácido, neutralizables con bases, e incluso metoxilables con diazometano en solución etérea.

6.3.2 Propiedades de las arcillas

6.3.2.1 Carácter micelar del sistema agua-arcilla

La estructura y la naturaleza de las uniones entre las capas explica que los minerales de arcilla sean fácilmente desintegrables por planos de exfoliación preferentes originando partículas de carácter laminar y de tamaño tan pequeño (10^{-2} mm a 10^{-6} mm) que cae dentro de las dimensiones coloidales. Estas partículas se dispersan fácilmente en el agua formando micelas cargadas negativamente, de estructura compleja.

En aquellos puntos de una partícula de caolinita, por ejemplo, en que la fracturación haya dejado libre, por rotura, un enlace primario Si—O, ó Al—O, ó Al—OH, se produce una adsorción preferente de iones OH^- que será responsable de la carga

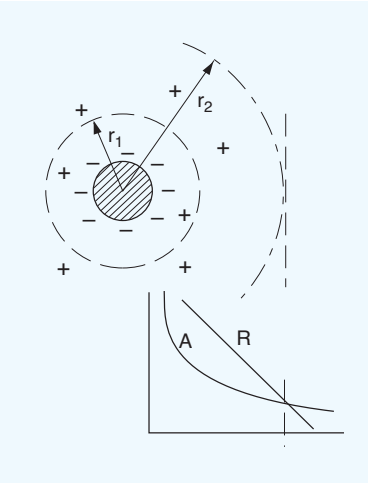


Figura 6.8 Micela de arcilla.

eléctrica de la micela. Contribuye también a la carga micelar la fijación, por enlace dipolar, de iones OH^- del agua por los oxígenos de la capa basal de sílice. Al adsorber la partícula hidroxiliones pasan a formar parte de la micela las moléculas de agua de solvatación que éstos llevan consigo y, además, alrededor de estas micelas negativas y complejas que resultan se sitúa una capa de iones contrarios (positivos) que establecen la llamada doble capa difusa de Gouy-Freundlich.

En el caso de estructuras como las bentoníticas, equilibradas eléctricamente por inclusión de iones adicionales, la carga negativa se debe también a ionización con liberación del catión estabilizante. El medio, en todo caso, tiene carga opuesta a la de las partículas, y puede modificarse actuando sobre el equilibrio de ionización. En efecto, ocurre que las acciones electroviscosas —"efecto electroviscoso"— y la velocidad de electroforesis de las suspensiones de bentonita se pueden variar con la concentración en NaOH del medio.

6.3.2.2 Plasticidad

El agua de solvatación que la adsorción de hidroxiliones incorpora a la micela tiene gran importancia al tratar de explicar las propiedades de la arcilla. GRIM y CUTHBERT han sugerido que las propiedades plásticas de las masas agua-arcilla estarían determinadas por el hecho de que las capas más profundas de agua serían de naturaleza sólida y que esta condición se va perdiendo exponencialmente en función de la distancia para las capas más exteriores (WINTERKORN). Este agua que envuelve la partícula explicaría indirectamente la plasticidad y, con ello, la "trabajabilidad" de las masas agua-arcilla; las partículas se deslizan unas sobre otras como dos láminas de vidrio con una capa de agua interpuesta.

Ninguna teoría explica completamente el fenómeno de la plasticidad, quizá porque es difícil descomponer este fenómeno en las propiedades elementales que lo determinan. En todo caso, puede decirse que no habría plasticidad si no se diera la

forma tabular de las partículas de la arcilla, su carácter coloidal y la sucesión de fenómenos que le acompañan: fijación de OH^-, atracción de iones positivos ("iones contrarios") y formación de una liosfera alrededor de la partícula (Fig. 6.8). Por eso, toda acción que modifique alguno de los eslabones de esta cadena influye sobre la plasticidad, pues ésta es el resultado de la interacción de las partículas y ha de resultar influida por los fenómenos citados.

Así, por ejemplo, cambia la plasticidad al modificarse las propiedades dieléctricas del medio líquido (constante dieléctrica, polarización molecular y momento dipolar permanente); la adición de NaOH al agua aumenta el volumen de la liosfera porque los Na^+ están más hidratados que los OH_3^+. Además, el electrólito hace bajar la constante dieléctrica y esto permite mayor densidad de carga eléctrica micelar adsorbiéndose más iones OH^-. Todo ello contribuye a estabilizar el carácter coloidal y a mantener desfloculada la suspensión arcilla-agua. El fenómeno es menos marcado con el $Ca(OH)_2$, por la menor hidratación de Ca^{2+}. Por eso las barbotinas se fluidifican con álcalis (SiO_3Na_2, CO_3Na_2) y se hacen más precipitables con $Ca(OH)_2$. Los ácidos son coagulantes.

Para el desarrollo de la plasticidad se necesita una proporción determinada de agua/arcilla. Con menos agua, la masa se deshace; con más agua, se pasa por un intervalo de buena trabajabilidad y luego la masa plástica llega a fluir como un líquido (barbotina) de carácter no newtoniano, cuyo punto de ruptura[1] disminuye con la dilución, hasta llegar a anularse (fluido no plástico, newtoniano).

Estos efectos se pueden seguir en la figura 6.8, en la que se representa una partícula de caolín rodeada de iones negativos (OH) que con su agua de solvatación forman una liosfera de radio r_1 a la que también contribuyen los iones contrarios positivos atraídos por efecto electrostático y el agua orientada por efecto dipolar. Las fuerzas de atracción y repulsión provocadas por la micela en su entorno, que son función de la distancia, se representan en un sistema de coordenadas en la parte inferior (curvas *A* y *R*, respectivamente). El espesor $r_2 - r_1$ de la zona en la que predomina la repulsión se puede aumentar o disminuir por las acciones antes indicadas; siempre que aumente, la micela queda más protegida y, por tanto, más estable el sistema coloidal; cuando disminuye por la penetración de los iones contrarios (los H^+, por ejemplo, de pequeño volumen y no solvatados), $r_2 - r_1$ se aproxima a cero, no hay repulsión y el sistema coagula (flocula).

En inmediata relación con el fenómeno de la plasticidad está el de la tixotropía que presentan varios de los minerales de arcilla, especialmente las bentonitas.

6.3.2.3 Otras propiedades de los minerales de arcilla

Hay un grupo de propiedades interesantes, de importancia práctica, que derivan de la estructura y características ya comentadas, como son: la facilidad con que *pueden dializarse las dispersiones* de arcilla (que emigran al ánodo donde se concentra la suspensión en mineral puro) y que se utiliza industrialmente para purificar caolines; su *capacidad adsorbente*, consecuencia de su gran desarrollo superficial, por lo que se emplean ciertas arcillas como catalizadores y como decolorantes de grasas y fracciones petrolíferas, en particular los minerales de tipo montmorillonítico, de estructura más suelta, más accesible; y su *capacidad de cambio de los cationes*, especialmente importante en los silicatos llamados zeolitas. Aparte lo indicado, cabe anotar también el

[1] El punto de ruptura es la abscisa en el origen de la función tensión de deslizamiento *vs* gradiente de velocidad, y mide el esfuerzo mínimo necesario para que se inicie la deformación. El fenómeno de ruptura es típico de la plasticidad.

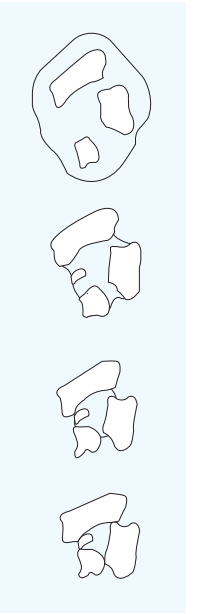


Figura 6.9 Etapas en la desecación de una pasta de arcilla-agua (NORTON). La pérdida de agua eleva la compacidad y la acción mutua entre las partículas.

destacado papel que los fenómenos de cambio de ion y de adsorción de materias minerales y orgánicas (humus) juegan en el proceso de alimentación de las plantas a través del suelo y en la plasticidad y adherencia de las partículas del mismo y, por consecuencia, en su *estabilidad*.

Entre la capacidad de cambio de iones —de los cationes de la liosfera— y la plasticidad hay relación, como era de esperar. En la serie por orden de plasticidad: caolín, arcilla cerámica, arcilla refractaria, tierra decolorante, bentonita, las capacidades de cambio (miliequivalentes de base que consume 100 g de producto) son, respectivamente: 100, 260, 350, 540 y 1800.

6.3.2.4 Acción del calor

Al someter a la acción del calor una pieza realizada con masa plástica de arcilla-agua, ocurren los siguientes fenómenos (que se refieren a la caolinita porque son las masas plásticas de arcillas caolínicas-agua las que tienen más significación por su empleo cerámico):

a) *Fase de desecación*: Transcurre hasta unos 393 K y supone la pérdida primero del agua de mojadura, externa, y del agua intersticial después, cuya eliminación exige la difusión hasta la superficie, y esta difusión está frenada por los efectos capilares. El objeto se contrae proporcionalmente al agua eliminada. Para evitar deformaciones, pues, interesa amasar con mínima agua, es decir, arcillas de máxima plasticidad. Por último, se elimina el agua que recubre superficialmente a las partículas; hay contracción, pero no mucha, y, desde luego, no es proporcional. La figura 6.9 ilustra estas transformaciones.

b) *Fase de deshidratación*: Transcurre hasta unos 523 K con la eliminación del agua de hidratación del coloide —interior del retículo cristalino—. Se produce poca contracción, pero sí huecos intergranulares que contribuyen a la mayor porosidad —porosidad fina— del objeto.

c) *Fase de descomposición*: Termina hacia los 973 K por eliminación del agua de constitución. Primero la caolinita se transforma en metacaolín: $2\ SiO_2 \cdot Al_2O_3$, que ya no puede ser replastificado al ponerlo en contacto con el agua. Aumenta la porosidad y la contracción. La alúmina del metacaolín es extraíble por ácidos fuertes. A unos 1173 K el metacaolín se disocia en SiO_2 y Al_2O_3 (alúmina gamma, poco soluble).

d) *Fase de reacción*: Hasta los 1473 K reaccionan la sílice y la alúmina para dar sillimanita ($SiO_2 \cdot Al_2O_3$) en reacción exotérmica. Luego se forma mullita: $2\ SiO_2 \cdot 3\ Al_2O_3$; la sílice sobrante está como cristobalita-β. La contracción es fortísima (un 30% en volumen). La alúmina ya no es extraíble por ácidos.

e) *Fase de fusión*: Se inicia hacia los 1773 K, dependiendo de las impurezas. Cuando las hay, funden las primeras y forman vidrios que disuelven mullita, espesándose; rellenan los poros finos y disminuye la porosidad de los objetos cocidos a temperaturas suficientemente elevadas para que aparezcan vidrios.

Las impurezas frecuentes de la arcilla (álcalis, cal, magnesia, óxidos de hierro, sal, sílice, feldespatos, mica) influyen mucho, especialmente en su comportamiento a alta temperatura: forman vidrios, anticipan la fusión y son causa de grandes deformaciones del objeto. Algunas también modifican el color (óxidos de hierro y de manganeso). En todo caso, si la proporción de materia fundida es apreciable, rellena suficientemente los poros de la estructura y en objeto cocido adquiere la propiedad de ser impermeable en mayor o menor grado.

6.3.3 Industrias derivadas de la arcilla

Como se ha indicado, se aprovecha la capacidad adsorbente de los minerales de estructura montmorillonítica para preparar *catalizadores de contacto* y *"tierras" adsorbentes* (decolorantes). Para mejorar las propiedades adsorbentes naturales, se muelen las tierras y se las trata con ácidos fuertes (ClH, SO_4H_2) para eliminar adsorbatos, como el Ca, que bloquean parte de la estructura accesible.

Es de citar también la *preparación de suspensiones tixotrópicas* (minerales montmorrilloníticos y beidelíticos) para lubrificar las cabezas perforadoras de terrenos y arrastrar al exterior las materias arrancadas. Se favorece la tixotropía adicionando taninos que son adsorbidos por la montmorillonita.

Hay en el mercado unos productos llamados *"bentonas"*, que se obtienen haciendo reaccionar bentonita sódica con aminas de diez o más átomos de carbono. Empapan muy bien los aceites minerales y dan grasa consistentes muy estables (hasta ahora lo usual es utilizar jabones para esa finalidad). Las bentonas se adicionan a los monómeros antes de la polimerización, como carga, mejorando la elasticidad y resistencia al envejecimiento. Otras aplicaciones se fundan en su capacidad de gelificar en líquidos no polares.

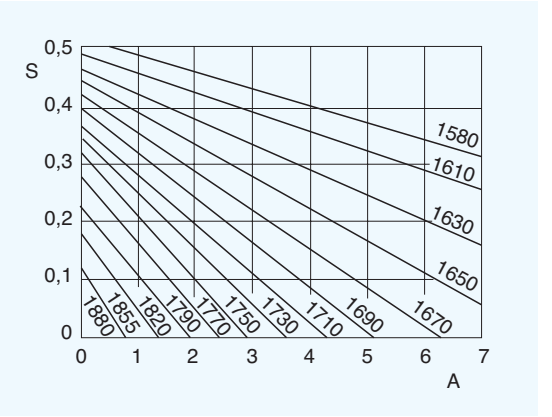


Figura 6.10 Gráfico de Lüdwig para hallar la refractariedad de las arcillas. Temperaturas en grados centígrados.

Pero de todas las aplicaciones de las arcillas, la más importante, sin duda, es la *cerámica*. Esta designación deriva del griego *keramos*, que significa objeto de barro. La industria cerámica, tan antigua como la Humanidad, consiste en amasar arcilla con agua, y aprovechando el grado de plasticidad de estas masas de arcilla caolínica, conformar objetos (ladrillos, cacharros, etc.), que luego se secan y cuecen para estabilizar la forma pretendida.

Seguidamente, en el apartado 6.3.4, se tratará de la industria cerámica clásica, que emplea la arcilla como materia prima básica; después, en el apartado 6.3.5 se dará cuenta de la obtención de otros materiales que la tecnología actual ha incorporado al campo cerámico —cerámica avanzada— porque sus productos sustituyen a los clásicos en aplicaciones de alta exigencia y porque los procedimientos para su obtención guardan cierto paralelismo con los de la cerámica de arcilla, aunque por su constitución se separan de ésta. Hoy se considera *material* cerámico todo objeto obtenido por compactación de *materias* cuya forma se haya consolidado por calcinación.

6.3.4 Clasificación de las arcillas de uso cerámico

La clasificación puede hacerse según varios criterios, pero principalmente se utilizan dos: la composición y las propiedades prácticas, aunque hay relación entre uno y otro, pues las propiedades dependen de la composición, aunque no sólo de ésta, sino también de la estructura, tamaño de grano y otros factores.

Por la composición se distinguen:

- *Arcillas grasas*, las muy puras, muy ricas en sustancia arcillosa.
- *Micáceas* o alcalinas: Contienen hasta un 20% de mica, junto a otras impurezas en menor proporción.
- *Siliciosas*: Tienen hasta un 50% de sílice (cuarzo).
- *Ferríticas*: Con proporciones importantes de óxido o hidróxido de hierro.
- *Margosas* (margas): Con abundante proporción de carbonato cálcico.

– *Salinas*: Que contienen ClNa, ClK, yeso, etc.
Es frecuente la materia orgánica (humus), muy importante en las tierras de labor por su relación con la fertilidad de la tierra.

Por sus propiedades prácticas se pueden clasificar en:

– *Fusibles*: Son de mala calidad refractaria; abundan en impurezas alcalinas (micas).
– *Vitrificables*: Tienen menos álcalis que las anteriores, por lo que se vitrifican a más temperatura que aquéllas, aunque antes de los 1773 K.
– *Refractarias*: Comienzan a fundir por encima de los 1773 K (1500 °C).

6.3.4.1 Análisis y ensayo de las arcillas

El *análisis químico* es útil para conocer la composición, particularmente por lo que se refiere a la presencia de impurezas (Fe_2O_3, TiO_2, SO_4Ca, etc.). Se practican la determinación de humedad (105 °C) y la pérdida por calcinación, que corresponde al agua combinada más el CO_2 de los carbonatos, más la materia orgánica (humus). El residuo se ataca por fusión con carbonato sodopotásico y se valoran en la disolución acuosa del fundido los componentes de la arcilla. Se emplea también el método Seger, que ataca con sulfúrico caliente:

– En el residuo insoluble quedan el cuarzo y la sílice de la arcilla. Tratado este residuo con disolución de CO_3Na_2 caliente, se disuelve la sílice de la arcilla y queda el cuarzo insoluble.
– En la disolución pasan como sulfatos el Ca y Mg, que se valoran y calculan como carbonatos; los álcalis, que se calculan como feldespato; la alúmina, que se adscribe a feldespato la parte correspondiente a la proporción de álcalis, y el resto, con el SiO_2 soluble, a arcilla.

Así se obtiene —aproximadamente— la "composición potencial" o molecular del producto.

Del análisis químico de la arcilla se puede deducir su comportamiento refractario, por el método propuesto por LÜDWIG. Se funda en la observación de que la refractariedad aumenta con el contenido en Al_2O_3 y disminuye con el de óxidos de silicio, alcalinos, alcalinotérreos, Fe_2O_3 , MnO, etc., evaluados los contenidos en fracciones molares. Ejemplo:

Una arcilla tiene 52% SiO_2, 44,6 Al_2O_3, 0,80 CaO, 1,46 Fe_2O_3, 0,60 K_2O y 0,52 Na_2O (sobre sustancia calcinada). Se calcula primero la relación molar SiO_2/Al_2O_3, que vale:

$$A = \frac{52/60}{44{,}6/102} = 1{,}98$$

que se lleva a las abscisas de la figura 6.10. Ahora se calculan las relaciones molares de los demás óxidos respecto al del Al, se suman y se obtiene un valor, *S*:

$$S = \frac{(0{,}80/56) + (1{,}46/111,7) + (0{,}60/94) + (0{,}52/62)}{44{,}6/102} \cong 0{,}1$$

que se lleva al gráfico frente al valor *A* de abscisas. La zona donde caiga el punto correspondiente (1770 °C en el ejemplo) es la temperatura de fusión de la arcilla, que en este caso resulta de buena calidad refractaria.

En el método de los "conos de Seger" se emplean mezclas diversas a base de arcillas a las que se da forma de pirámides triangulares de dimensiones normalizadas. Su resistencia al fuego depende de la composición (véase figura 6.10). Puestas en un horno piezas de composiciones varias, unas no se alteran, otras se deforman totalmente y hay una que por el calor se comba y su pico toca la base al ablandarse; ésta indica la temperatura del horno. Es un método clásico de pirometría que va siendo desplazado por métodos instrumentales modernos y precisos.

El *análisis por levigación* permite separar granulométricamente el producto. Se consideran "arcilla" los granos de menos de 0,01 mm; arcilla de menor calidad, los de 0,01-0,025. Por encima de este tamaño están la arena y otras impurezas. Ya se ha comentado la influencia de la finura en la fluidez y la plasticidad de las arcillas.

La plasticidad es difícil de medir científicamente. Los métodos practicados son empíricos e indirectos: medida del alargamiento de rotura al estirar lentamente un cilindrito de arcilla amasada con agua; adición de cantidades crecientes de arena a la pasta de arcilla cruda, hasta que al desecar la probeta a 100 °C se desagrega; medida de la cantidad de azul de metileno que puede adsorber la muestra, etc.

Otro ensayo de interés es el *análisis de dilatación*. Se mide en un dilatómetro la contracción de una probeta al cocerla a 1073 K. Cuanto más plástica es una arcilla mejor se moldea, evidentemente, pero más se contrae en la cocción. Esto se consigue en la industria incorporando a la masa de producción arena finamente molida, que actúa como "desengrasante"; las dilataciones que la sílice experimenta por el calor (véase "Propiedades de la sílice") compensan las contracciones de la arcilla, a costa, claro está, de que la pasta cruda pierda plasticidad. Otra adición desengrasante muy corriente es la "chamota", residuos triturados de cocciones anteriores y también la alúmina (bauxita).

Los métodos de análisis y ensayo citados —y varios más— para las arcillas están normalizados.

6.3.4.2 Productos de la industria cerámica clásica

Los productos de la industria cerámica se pueden clasificar según variados criterios. Aquí se separarán en dos grandes grupos: los de pasta porosa (cocidos a menos de 1200 °C) y los de pasta compacta (cocidos a más de 1200 °C para que una fusión algo más que incipiente aglomere los granos infusibles). Dentro de cada grupo caben varios subgrupos:

Pasta porosa	*Pasta compacta*
- Ladrillos, tejas, etc.	- Gres (opaca).
- Alfarería y loza.	- Porcelana (translúcida).

Los refractarios forman grupo especial, pues son relativamente porosos no obstante trabajarse a más de 1200 °C.

Aparte lo indicado, lo que distingue a unos y otros productos —desde el punto de vista que aquí importa— es *la calidad de las materias primas* (su grado de división, pureza, plasticidad, refractariedad, color), *las adiciones* que se hagan para corregirlas (desengrasantes, fundentes, aglomerantes) y *el color* (que depende del contenido en óxidos de hierro), cuya influencia es evidente en la porcelana, por ejemplo, que exige caolinita muy pura.

6.3.4.3 Fabricación de los materiales cerámicos más usuales

La sucesión de operaciones de la industria cerámica es:

a) acondicionamiento de las materias primas
b) preparación de la pasta
c) moldeo
d) desecación
e) cocción

El acondicionamiento previo de la materia prima principal (arcilla) obliga a veces a un largo almacenado previo para que la acción de los agentes atmosféricos (invernación y estiaje) la disgregue e hidrate, mejorando su plasticidad y dispersibilidad. Éstas se corrigen también con adiciones varias, como carbonato y silicato sódico. Forma parte del acondicionamiento la molienda y tamizado en seco o en húmedo y por separado de la arcilla, los desengrasantes (cuarzo) y los fundentes (feldespatos). A veces los caolines bien molidos se purifican y concentran por electroósmosis. El papel de los fundentes es trabar las partículas que no funden y mejorar así la resistencia. Los desengrasantes corrigen el exceso de plasticidad de la materia caolínica, que crearía dificultades en la desecación y deformación excesiva en la cocción; el cuarzo no sólo es desengrasante por su nula plasticidad, sino que sus dilataciones al calentarse compensan las contracciones propias de la transformación del caolín.

Las materias primas preparadas se mezclan en proporciones adecuadas. El cálculo de estas proporciones ("dosificación") se basa en el análisis químico de las materias primas y del producto a obtener, o en la composición racional de la pasta cruda (seca) o en la "fórmula Seger" (fórmula molecular) de la pasta cocida.

La expresión "racional" de la composición de una pasta cruda puede ser, por ejemplo, igual a 50% de caolinita + 30% de cuarzo + 20% de feldespato potásico. La fórmula Seger de un gres cerámico podría ser:

$$8{,}02\ SiO_2 \cdot 2{,}82\ Al_2O_3 \cdot 0{,}66\ CaO \cdot 0{,}34\ K_2O$$

La mezcla de materias primas se dispersa en más agua que la necesaria para el desarrollo de la plasticidad y se obtiene una barbotina que se tamiza para eliminar los granos groseros que pueda contener y por fin se filtra para concentrarla. La pasta densa puede laminarse para quitarle el aire interpuesto, lo que mejora la trabajabilidad y la calidad del producto final.

Seguidamente se moldea la pasta a la forma requerida (torno, prensa, extrusión, estampación, colada en molde de yeso, etc.). Y luego se secan los objetos en secaderos que operan, por lo general, con potencial limitado, para evitar que por excesiva rapidez la desecación agriete las superficies al evaporarse en la superficie más agua de la que puede llegar a ella desde el interior, proceso muy frenado por la afinidad agua-arcilla (plasticidad).

Los productos secos pasan al horno de cocción (Hoffmann, de túnel, muflas), de donde sale el objeto "en bizcocho". Cuando interesa decorar el objeto con pinturas o barnizar —vidriar, esmaltar— su superficie por la impermeabilidad o la mejor presentación que se consigue, se procede a una segunda cocción, previo pintado, pulverización o inmersión en una barbotina de la composición esmaltante que convenga. Se usa mucho el esmaltado con PbO, que forma silicato sobre la superficie. Una forma barata de vitrificar consiste en espolvorear ClNa al final de la primera

fusión (se evita, pues, la segunda), la sal se volatiliza y se forman silicatos de sodio sobre la superficie. Así se vidria el gres, frecuentemente.

La atmósfera del horno no debe ser reductora cuando los objetos a cocer han sido coloreados con óxidos metálicos, pues cambian de color por reducción.

Por los cuidados especiales de su fabricación merecen especial mención los refractarios y la porcelana.

REFRACTARIOS: Son productos generalmente toscos cuya característica principal es que resisten temperaturas de 1813 K (1540°C).

Los que se obtienen a base de arcilla (con o sin desengrasantes) resultan de mejor o peor calidad refractaria según las proporciones relativas a la alúmina de los otros óxidos que normalmente acompañan a la materia prima arcillosa (diagrama de Lüdwig). El sistema SiO_2—Al_2O_3 da refractarios en todo su intervalo de composición.

En un extremo están los "dina", constituidos por sílice (cuarcitas, arena) de más del 96% de riqueza, que convenientemente molida se empastan sus granos con un 1% de lechada de cal y se moldean ladrillos por compresión a 300 MPa (3000 kg/cm^2) que se secan y cuecen a unos 1273 K.

> Para mayor estabilidad conviene calentar lentamente el material silíceo de partida, previamente, a 1773 K; así el cuarzo-α pasa a β (846 K), éste a tridimita-β (1143 K), y ésta a cristobalita-β (1743 K). El producto se enfría ahora bruscamente, con lo que se frena la conversión de la cristobalita-β por el camino inverso. En definitiva los dinas están constituidos por cristobalita, tridimita y cuarzo no transformado, en partes iguales los tres, más un 5% de wollastonita y una cantidad de vidrio silíceo variable según las impurezas. Estos refractarios se llaman *ácidos*, por su composición silícea.

En el otro extremo del sistema SiO_2—Al_2O_3 están los refractarios de corindón (más del 90% de Al_2O_3), formados por gránulos de alúmina empastados, para poderlos moldear, con pasta de arcilla refractaria, o fritados directamente.

En una amplísima zona intermedia (véase figura 6.11) están, de más a menos sílice, los silicoaluminosos (15-32% de Al_2O_3), los aluminosos (32-42% de Al_2O_3) y los extraaluminosos (más del 42% Al_2O_3), que se obtienen cementando un esqueleto de alúmina con arcilla refractaria en mayor o menor proporción, o sólo con arcilla. Como puede verse en la figura, el componente principal de estos refractarios es la mullita, una vez cocida la composición cruda. Son refractarios *neutros*.

> Para elaborarlos, se amasa la sustancia esqueleto (alúmina o trozos de arcilla refractaria cocida —"chamota"—) con arcilla y agua. El procedimiento en seco emplea muy poca agua (6%) y la forma de las piezas se obtiene por presión fuerte. El procedimiento "plástico" moldea con más agua (20%) y presiones bajas. Es preferible el primer procedimiento porque sus productos son más resistentes y estables, por su mayor compacidad, aunque son más caros por su elaboración más dificultosa.

Como indica el diagrama de la figura 6.11, pasado un 5% de Al_2O_3 la *temperatura de fusión* —aquella en la que aparece fase líquida— es la misma (1540 °C = 1813 K) cualquiera que sea el contenido en alúmina, hasta un 72%. Sin embargo, la *proporción de líquido* es distinta, para una misma temperatura, según la composición; y dicha proporción decrece al aumentar el contenido en Al_2O_3. Por otra parte, la aparición de líquido no significa que la estructura del refractario se destruya; que si la proporción es elevada y su composición —la del vidrio— es tal que su viscosidad resulte de unos 3,5 Pa · s y permita la deformación de la estructura tanto más fácilmente cuanto más alta es la presión. De ahí que la *resistencia pirométrica* sea un

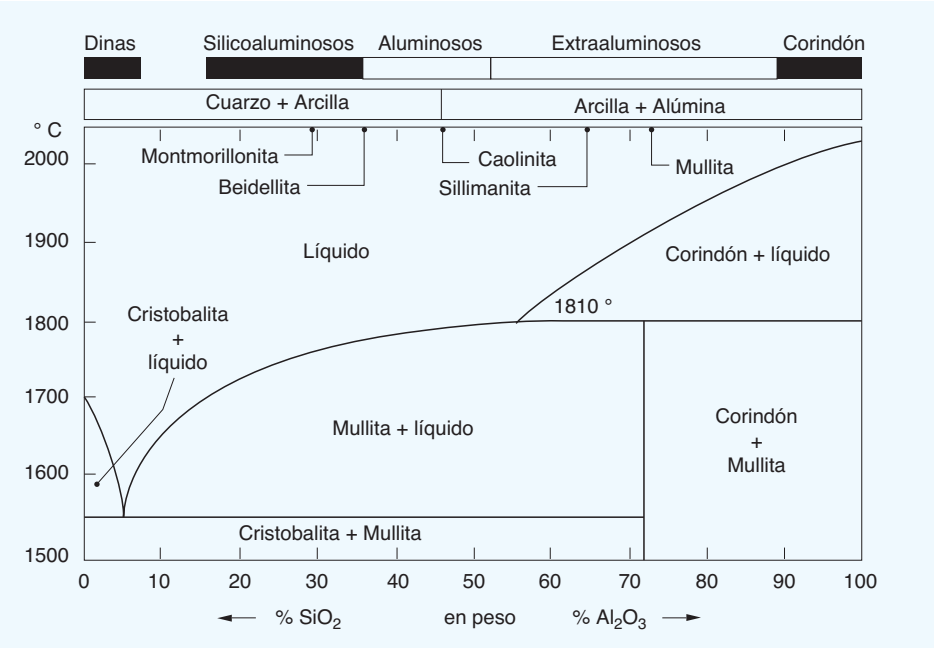


Figura 6.11 Diagrama de fusión del sistema SiO_2—Al_2O_3. (Temperaturas en grados centígrados.)

concepto distinto al de la temperatura de fusión, y que esté justificado —a igualdad de otras condiciones— elegir los refractarios sílice-alúmina con la máxima proporción de alúmina posible, pero sin que esto signifique perder de vista la acción decisiva que pueden producir las impurezas capaces de fundir y dar vidrios fluidos a la temperatura de trabajo del refractario.

Además, los refractarios, en general, son materiales complejos a los que se pide algo más que su condición de ser refractarios. Independientemente de la resistencia pirométrica y la economía de precio, deben tener pequeño *coeficiente de dilatación* —para resistir los cambios de temperatura y para no comprometer con sus variables dimensiones la estabilidad de los hornos—; deben resistir a la *compresión en caliente*, sin ablandarse por la acción combinada de la temperatura y la presión. Deben, por último, *resistir químicamente* a la acción de las escorias, los gases, los metales fundidos, etc. A fin de cuentas, estas propiedades son consecuencia de la *composición química* —impurezas incluidas— y de la *porosidad*; o sea, dependen de las materias primas y del método de elaboración.

La mínima porosidad importa especialmente para mejorar la resistencia química, pues porosidad significa gran desarrollo superficial y, por tanto, mayores facilidades para el ataque por los fluidos en contacto. Sin embargo, la porosidad contribuye al poder aislante —poca conductividad calorífica— y a compensar la deficiente resistencia a los cambios bruscos de temperatura. El moldeode las piezas de refractario a elevadas presiones está justificado por la notable reducción de la porosidad.

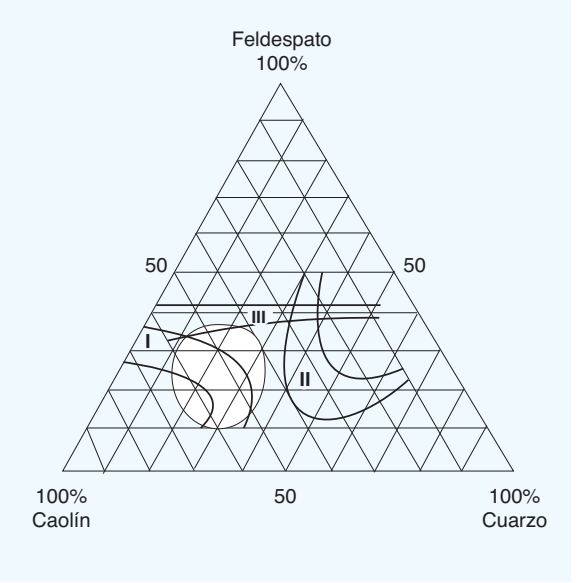


Figura 6.12 Composición de las porcelanas.

PORCELANAS: La materia principal, el *caolín*, debe ser muy puro, levigado y precalcinado para obtener objetos de un color blanco brillante, y de buena plasticidad para lograr espesores finos (transparentes) y formas complicadas. Al caolín se le incorporan *sílice* y *feldespato* igualmente puros. La sílice es un desengrasante (estabiliza el volumen por compensar las contracciones del caolín) y el feldespato un fundente que traba los granos. Está demostrado, por rayos X, que la porcelana es un esqueleto de unidades cristalinas pequeñísimas de mullita, cementadas por un vidrio feldespático. En la cocción, al fundir el feldespato a unos 1473 K, da un vidrio intersticial que aglutina a la mullita (y sillimanita); a más temperatura, el vidrio disuelve mullita y se hace más viscoso. Por eso, aun a 1723 K la porcelana no se deforma. En cambio la mayor proporción de vidrio eleva la transparencia y la resistencia.

La proporción de los componentes varía en la práctica según la clase de porcelana deseada. Frecuentemente se vidria. La composición de las porcelanas más corrientes va en la zona rayada del diagrama de la figura 6.12. La zona I corresponde a los productos más resistentes al calor y al choque térmico; la II, a las resistencias químicas y mecánicas elevadas y la III, a la resistencia a la perforación eléctrica y a la superficial (porcelanas eléctricas). Pero el grado de molturación de los componentes y la temperatura de cocción tienen también influencia grande en los resultados. Por otra parte, la elasticidad del caolín es decisiva para poder recargar la composición en cuarzo y feldespato, que no son plásticos.

6.3.5 Cerámica avanzada[1]

La Cerámica, como se ha podido ver, no produce especies químicas —materias— sino *materiales*, en los que es preceptivo que resistan las solicitaciones físicas y químicas propias de la aplicación concreta que haya de dárseles. La moderna tecnología electrónica exige formas minúsculas y resistencias y pureza muy precisas; la astronáutica demanda materiales de menor densidad de los metales —lo que cumplen bien los cerámicos— pero con una resistencia pareja a la de las aleaciones especiales (de Ni).

La rotura de una pieza se inicia por una fisura. En los metales puede no continuar el proceso de destrucción por la deformación plástica consecuente a la carga. Los materiales cerámicos, en cambio, tienen la rigidez propia de los enlaces químicos covalentes —mucho más fuertes que el enlace metálico— por lo que se alcanza inmediatamente la fractura. Estas fracturas se inician en puntos singulares donde se halle una irregularidad estructural —por la presencia de impurezas, interposición de fases cristalinas, etc.— y se propagan en el campo de tensiones que domina la pieza, sin que haya plasticidad que pueda compensar los efectos.

Si se representa el logaritmo de la resistencia a la rotura frente al doble logaritmo de la inversa de la probabilidad de rotura de las piezas se obtiene para los metales una línea recta paralela al eje log-log, que acusa la independencia entre causa y efecto. Por el contrario, en los materiales cerámicos esa línea es inclinada, y el ángulo de inclinación define al llamado *módulo de Weibull* que se toma como indicador de la relación entre probabilidad de rotura y resistencia aplicada.

La investigación trabaja para conseguir materiales con un módulo de Weibull favorable, a base de materiales muy puros y la aplicación de presiones isostáticas para compactar y moldear las piezas a alta temperatura y, en ciertos casos, incorporando fibras reforzadoras para que las tensiones iniciales se dispersen siguiendo las líneas subcríticas marcadas por las fibras.

A continuación, en los apartados 6.3.5.1 y 6.3.5.2 se exponen brevemente los *métodos* y *materias* incorporados últimamente a la tecnología cerámica.

6.3.5.1 Métodos de la cerámica avanzada

En cuanto a métodos, se han superado las limitaciones tradicionales eliminando las barreras que imponían los siguientes aspectos:

- *La plasticidad* necesaria para moldear las materias y hacer de ellas un material de formas muy precisas y variadas y en piezas de tamaño minúsculo (miniaturización).
- *La finura de grano* exigida para aumentar la superficie específica y así favorecer la soldadura de los gránulos en la cocción posterior y la homogeneidad del material. Hoy se llega a la *magnitud molecular*, cuando antes no se superaban finuras inferiores a los 10^{12} moléculas por grano.
- *La pureza de las materias de partida*, comprometida por las dificultades para purificarlas y por la contaminación que en ellas introducía el

[1] BORETOS, J. W.: *Advances in Bioceramics Materials*, **2**, 15 y 30 (1987).
METHAM, J. W.: Advanced Ceram. in Aerospace *Chem. and Ind.*, 641 (1986).
BRISCOE, E. M.: Advanced Ceram. in Engines. *Chem. and Ind.*, 641 (1986).
CHANTAGREL, M.: Ceramics in Electronics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*
HARWISH, H.: Nuevos materiales. Hoechst High Chem. Barcelona.

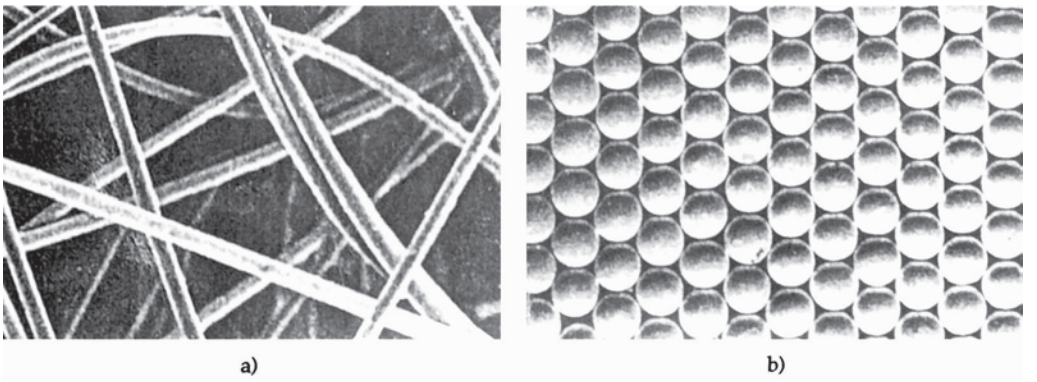


Figura 6.13 *a*) Fibra "saffil" (ICI) policristalina, 95% Al_2O_3 + 5% SiO_2, de 3 μm de diámetro, al microscopio electrónico. *b*) Esferas de alúmina —gel precipitado—, de 1000 μm de diámetro.

desgaste de los cuerpos moledores, tanto más acusada ésta cuanto más fino había de ser el molido.

- *La alta temperatura* necesaria para la calcinación final.

6.3.5.2 Materias de la cerámica avanzada

En cuanto a las materias, los nuevos métodos han abierto posibilidades, enormes para obtener materiales de alta calidad partiendo de materias antes imposibles.

Naturalmente, los productos de la cerámica clásica no han dejado de beneficiarse de estos adelantos, y así, por ejemplo, si una buena arcilla puede dar barbotinas con un tamaño micelar de 10^3 a 10^9 moléculas, hoy se pueden mezclar los componentes fundamentales —SiO_2 y Al_2O_3— a escala molecular, por los métodos comentados anteriormente para los vidrios (ver página 162), y obtener los mismos productos con más alta calidad (Fig. 6.13).

Así, *por la vía sol-gel* se han preparado esferas de UO_2-PuO_2 mediante un gelificante orgánico y coagulando la mezcla con amoníaco. Las esferas se forman al agitar el gel. El calentamiento posterior en atmósfera de CO_2 elimina los gelificantes y por fin se llega a la sinterización de una mezcla íntima de óxidos protegidos por una atmósfera de Ar/H_2. Del mismo modo se preparan catalizadores, adsorbentes cromatográficos y ferritas ($Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_3$) y cerámicas cristalinas, como el producto comercial "Synroe" —que es una roca sintética constituida por perovstita, Ti O_3Ca, y circonolita, Ti_2O_7ZrCa— empleado como matriz para inmovilizar en su seno residuos radiactivos de alta intensidad, en sustitución de los vidrios ordinarios, menos seguros, al parecer.

También se producen abrasivos especiales a base de Al_2O_3 cristalino. Por la vía clásica hay que fundir la alúmina (>2073 K) con un "dopante", que suele ser MgO ó ZrO_2 , y moler muy fino en circuito cerrado. En cambio, por la vía sol-gel se parte de α $Al_2O_3 \cdot H_2O$, que se "dopa" con disolución acuosa de $(NO)_2Mg$, gelificante; el gel, frágil, se desmenuza y tamiza, y por calcinación (bastan 1625 K) se alcanza el abrasivo final formado por Al_2O_3 en cuyo seno queda disperso como fase secundaria el AlO_4Mg. El tamaño de grano es de unos 300 nm, muy inferior al usual que, además, es poco homogéneo.[1]

[1] SEGAL, L. D.: *Trans. J. British Ceram. Soc.*, 85, 184 (1986).

Por reacción en fase líquida no acuosa se obtiene el N_4Si_3 de alta pureza y grano muy fino y regular, que se utiliza para componentes estructurales en las industrias de láser, microelectrónica, etc. Las reacciones son muy complejas, pero se pueden resumir en

$$Cl_4Si + 6\ NH_3\ (liq.) \longrightarrow Si\ (NH_2)_2 + 4\ ClNa + calor$$
(diimina)

El amoníaco anhidro actúa como disolvente y como reactivo. La diimina, amorfa, se filtra y lava, y luego se moldea y calcina para obtener el nitruro:

$$3\ Si\ (NH_2)_2 \longrightarrow N_4Si_3 + N_2 + 3\ H_2$$

Si la calcinación es rápida (1773 K) se obtiene la forma β; si es lenta y prolongada, a 1533 K, la forma obtenida es la α. A presión de 40 MPa y temperaturas de 1973 K, con adición de un 4% de N_2Mg_3 se obtiene forma β de grano muy fino y uniforme, de superficie específica 10 m^2/g y densidad 3152 kg/m^3, un 98,5% de la teórica.

Con la misma técnica de fase líquida no acuosa, Johnson y cols. obtuvieron en 1986 el SGe:

$$SH_2 + Ge(OC_2H_5)_4 \longrightarrow SGe + 4C_2H_5OH$$

Se opera en solución de propano. El SGe resulta amorfo. Tiene interés para mejorar las fibras ópticas de transmisión lumínica en el infrarrojo.

Ritter (1986) logró el CSi por la misma vía:

$$Cl_4Si + CCl_4 + 2Na \longrightarrow CSi + 8ClNa$$

El carburo es amorfo, pero cristaliza al calentarlo a 2000 K en atmósfera de H_2/Ar. El tamaño de grano de este *carborundum* es de 1-5 µm, y su superficie específica 26 m^2/g.

También se utiliza *la fase gaseosa*, por la que se obtienen, entre otros productos de interés, el nitruro de silicio micronizado:

$$3\ SiO_2 + 6\ C + 2\ N_2 \longrightarrow \alpha\ N_4Si_3 + 6\ CO$$

Partiendo de B_2O_3 fundido se obtienen fibras de unos 6 µm, que se pueden nitrurar en atmósfera de NH_3 para obtener nitruro de boro fibroso:

$$B_2O_3 + 2\ NH_3 \longrightarrow 2\ NB + 3\ H_2O$$

Para la calefacción final se han empezado a utilizar, últimamente, los hornos de plasma. Con ello se han acelerado las reacciones y mejorado las granulometrías, especialmente en homogeneidad.

Tiene especial interés el avance logrado en la búsqueda de materiales *superconductores* de carácter "cerámico". La solución sólida de fórmula $Ba_xLa_{2-x}Cu\ O_4$ (Bednoz y Muller) dio la pauta para ello al conseguir, con esa fórmula, el punto crítico de superconductividad a 25 K. A partir de aquí, se llegó a 92 K con la composición $Ba_2YCu_3\ O_7$, y sustituyendo el ytrio por el samario el prof. Alario Franco y su equipo[1] han logrado subir la temperatura crítica (T_C) a 96,5 K. Hoy, la composición $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (Hermann y Zeng) ostenta el *récord* con una T_C = 125,0 K.

[1] ALARIO, M. A. y VICENT, J. L.: Superconductividad. Edit. Eudema, Madrid, 1991.

Tabla 6.6 Temperaturas de trabajo de refractarios especiales.

Especie	Temperatura de fusión, K	Temperatura máxima de trabajo, K	
		En atmósfera oxidante	En atmósfera reductora
Alúmina	2050	1900	1900
Nitruro de boro	2300	1200	2200
Carburo de boro	2450	600	2450
Zirconia estable	2550	2200	-
Carburo de Si	2600	1650	2320
Carburo de W	2757	550	2000
Diboruro de Ti	3230	797	>2000

Tabla 6.7 Propiedades comparadas de materias cerámicas y metales.

Propiedad	Cerámica (C)	Metal (M)	Relación propiedad C/M
Densidad	baja	alta	(0,5/1): 1
Dureza	alta	baja	(3-10): 1
Ductilidad	muy baja	alta	(0,001-0,01): 1
Tenacidad (fractura)	baja	alta	(0,01-0,1): 1
Módulo de Young	alto	bajo	(1-3): 1
Dilatación calorífica	baja	alta	(0,1-0,3): 1
Conductividad calorífica	baja	alta	(0,05-0,2): 1
Resistencia eléctrica	alta	baja	$(10^6\text{-}10^{10})$: 1

Tabla 6.8 Resistencia química de las materias cerámicas (Lay, 1893).

Material	Ante ácidos	Ante bases
MgO, ThO_2 BeO Al_2O_3, Cr_2O_3, ZrO_2 SiO_2, TiO_2, CSi CB_4, N_4Si_3	Inferior ↓ Superior	Superior ↓ Inferior

También se ha avanzado en la obtención de *recubrimientos cerámicos* como protectores de la corrosión, la abrasión y la temperatura. Se recubren así los *semiconductores*, para protegerlos de los roces, y los *circuitos integrados* para preservarlos de la humedad.

En las tablas 6.6, 6.7 y 6.8 se recogen algunos datos de propiedades comparadas de los productos cerámicos.

6.3.6 Obtención de alúmina a partir de arcilla

La importancia adquirida desde hace años por la industria del aluminio, a impulsos de las industrias de aviación y de la construcción, principalmente, y la inexistencia de yacimientos de bauxita en muchos países, hizo que se intentara su producción a partir de las arcillas, en las que es fácil contar con más del 30% de Al_2O_3. Es de suponer que la progresiva escasez de bauxitas acabará por abrir el camino a las arcillas en no largo plazo.

La extracción de la alúmina de estas materias primas se podría hacer, en principio, como para las bauxitas, atacándolas con álcalis o con ácidos fuertes, para solubilizar el aluminio como aluminato o como sal de aluminio, respectivamente.

En la práctica, los *métodos alcalinos* no han tenido aceptación porque implican, con las arcillas, un consumo excesivo de álcali para obtener un subproducto (silicato sódico) de poco valor. Sólo han sido posibles, económicamente, empleando CaO como sustitutivo del álcali, y aprovechando el residuo silicatado para darle salida como cemento. Es el procedimiento Dickerhoff.

El método Dickerhoff es una variante del procedimiento de Pedersen para las bauxitas. En él se mezcla la arcilla con caliza en proporción ajustada para que la calcinación de la mezcla finamente molida, en horno rotatorio (1750 K) produzca un clínquer a base de aluminato monocálcico y silicato bicálcico. Este clínquer, que se autopulveriza al enfriarse, se digiere con disolución de CO_3Na_2, con lo que el aluminato precipita CO_3Ca y pasa el Al a la disolución como AlO_2Na; el $SiO_2 \cdot 2\,CaO$ es insoluble, por lo que se separa junto con el CO_3Ca precipitado, en un sistema de espesador-filtro, y se destina a la fabricación de cemento (el silicato bicálcico es uno de los componentes hidráulicos fundamentales del cemento portland; ver el Capítulo 7, siguiente). La disolución de aluminato se trata por CO_2, con lo que precipita $Al(OH)_3$ y se regenera la disolución de CO_3Na_2.

Los *métodos ácidos* comienzan por calentar la arcilla a 870-1070 K para formar el metacaolín, que es fácilmente atacable. Después se muele finamente el producto, para que el principio de vitrificación de los gránulos no frene el ataque, y luego se lleva al contacto con el ácido.

Como ácidos han sido propuestos ClH, NO_3H, SO_4H_2 y SO_3H_2, entre los más importantes. El problema de estas fabricaciones es triple: a) estos ácidos son muy corrosivos; b) hay que impedir que el Fe de la arcilla, que está también en la disolución, se separe de ésta con la alúmina, pues la rechazaría la industria del aluminio, que es su principal consumidor, y c) hay que recuperar lo mejor posible el ácido utilizado.

El *ácido clorhídrico* se empleó poco por su excepcional corrosividad. Tenía la ventaja de que el $Cl_3Al \cdot 6\,H_2O$ es insoluble en ClH, mientras el Cl_3Fe sí es soluble. La alúmina se producía bastante pura calcinando a 570 K el cloruro precipitado, con lo que se regeneraba ClH gas.

La calefacción con *ácido nítrico* del 25% (autoclave de acero austenítico, 425 K (6 horas) permite obtener una disolución con poco Fe si se emplea exceso de arcilla (Método Nuvalon). La disolución se evapora y cristaliza el nitrato de aluminio, que se descompone a 670 K en $Al_2O_3 + NO_3H + N_2O_3 + H_2O$. Los productos nitrosos se condensan para regenerar el ácido nítrico. La economía del procedimiento depende de esta regeneración, principalmente.

El inconveniente del *ácido sulfúrico* es la separación del hierro de la disolución, y que el sulfato de aluminio separado por cristalización hay que calcinarlo a temperatura bastante elevada (1500 K) para producir la alúmina y gases sulfurosos con los que se sintetiza nuevamente el ácido. Una variante es el proceso Aloton, que beneficia el aluminio a través de

la disolución de alumbre amónico obtenido por digestión a presión de la arcilla con bisulfato amónico.

El ataque con *ácido sulfuroso*, a presiones de 0,6 MPa, da disoluciones que precipitan el sulfito monobásico $2\ SO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ y liberan el exceso de SO_2 al descomprimir. La calefacción del sulfito libera el SO_2 restante y precipita la alúmina fácilmente filtrable. Esta alúmina requiere elaboración posterior para separar el hierro y titanio que la impurifican.

Posteriormente se ha propuesto un sistema combinado por el que el ataque de la arcilla se realiza con mezcla de ClH y SO_4H_2. Se obtiene así una disolución de sulfato y cloruro de aluminio que se separa por filtración del residuo silíceo. La disolución al tratarla con SO_4Na_2 precipita sulfato de aluminio, que se separa por filtración de la disolución de ClNa (ésta, por electrólisis, puede regenerar el ClH necesario y dar como subproducto NaOH). El sulfato de aluminio da, con SO_4K_2, alumbre exento de hierro, y el alumbre potásico se descompone por el calor para obtener gases sulfurosos (que sirven para regenerar el sulfúrico) y una mezcla de Al_2O_3 y SO_4K_2, que extraída por agua da una lejía de SO_4K_2 (que vuelve al ciclo) y la alúmina.

Como se ha dicho, mientras las reservas de bauxita no escaseen, la arcilla no podrá competir con este mineral, del que se extrae la alúmina por un método de gran éxito como es el de Bayer. Así se producen en el mundo unos 50 millones de toneladas anuales, de las que el 90% lo utiliza la industria del metal (Al) y sólo un 5% va a la industria cerámica, para refractario, principalmente. El resto se destina a cementos especiales.

Por el método Bayer, la bauxita se disuelve a presión en disolución de sosa: La lejía obtenida contiene el aluminio como aluminato sódico, mientras las impurezas usuales (TiO_2, Fe_2O_3, SiO_2) quedan insolubles. La lejía se siembra con cristales de $Al_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ (gibbsita) para conseguir la cristalización, o se gasea con gas carbónico para precipitar la bayerita, $\beta\ Al_2O_3 \cdot 3\ H_2O$.

EJERCICIOS

1. Se trabaja con un vidrio de composición básica 71% de SiO_2, 13% de Na_2O y 16% de CaO, con el que se obtienen laminados por soplado con caña. Al modernizarse la instalación, se instala un horno Fourcault, de toma automática y continua. El nuevo régimen térmico provoca la aparición frecuente de vitrificaciones. ¿Cómo podrían corregirse?
2. Un vidrio de plomo tiene una función viscosidad-temperatura regida por esta expresión (μ en poises, t en °C):

$$\log \mu = \frac{5720}{t - 65} - 2{,}1$$

   ¿Cuál es el intervalo aproximado de temperaturas en que puede moldearse? ¿Cuál es su temperatura de recocido?
3. Trácese el diagrama de flujo y acótese con los balances de materias (parciales y totales) de una fabricación de vidrio para botellas de fórmula molar: 6 SiO_2 · 0,78 CaO · 1,28Na_2O. Producción: 50 toneladas/día. Establecer el pliego de condiciones para la recepción de las materias primas, contando con que la arena disponible tiene 1,2% de FeO. Calcular el coste diario de las materias primas.
4. Calcúlese la fórmula (composición racional) de la arcilla II cuyo análisis se da en el ejercicio siguiente.
5. A la vista de los siguientes análisis de arcillas, *a*) indíquese los campos de aplicación cerámica más indicados, en principio, para cada una; *b*) justifíquense los ensayos complementarios que deben solicitarse en cada caso para confirmar la aplicación deducida del análisis; y *c*) dictamínese sobre las condiciones que exigirá la preparación de estas arcillas, según los supuestos resultados varios de *b*).

Análisis, porcentajes (cifras redondeadas)

Arcilla	Pérdida al fuego	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Álcalis
I	17	54	16	18,5	1,5	7,5	2,5
II	14	53,5	45,7	0,2	0,0	0,5	0,1
III	6	70	25	0,1	0,2	1,0	3,7

6. ¿De qué productos conviene partir para preparar un gres cuya fórmula de Seger sea 8,02 SiO_2 · 2,8 Al_2O_3 · 0,66 CaO · 0,34 K_2O?
7. De las siguientes arcillas: ¿Cuál es la más refractaria? ¿Cuál es la más caolínica? ¿Se podría usar la A para gres?

Análisis, porcentajes (cifras redondeadas)

Arcilla	H_2O comb.	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO + MgO	Álcalis
A	7	65	23	1	2	1	1
B	10	60	28	-	1	-	1
C	14	46	36	1	1	1	1

8. Descríbase el estado del sistema (fases presentes, su cantidad relativa y composiciones) constituido por caolinita pura que se ha calentado a 1850 °C hasta fusión completa y luego se ha enfriado a 1650 °C.

9. ¿Qué materias primas se necesitan para preparar un refractario extraaluminoso con 80% de Al_2O_3. Descríbase el estado del sistema "puro" a 1973 K y a 2173 K. ¿A qué temperatura aparecerá la fase líquida al calentarlo?

10. Trácese el diagrama de flujo del procedimiento Dickerhoff para obtener $Al(OH)_3$ a partir de arcilla.

11. Con los datos que se dan en el texto, calcular el espesor que ha darse a una capa antirreflectante de TiO_2 - SiO_2, 70:30 (en moles) para que el vidrio diatérmano pretendido permita el máximo flujo de radiación infrarroja λ = 10 000 Å.

BIBLIOGRAFÍA

ILER, R. R.: *The chemistry of silica*. J. Wiley and Sons. N. York, 1979.
ALEIXANDRE, V.: *El vidrio en la tecnología moderna*. Publ. de la Real Academia de Farmacia, Madrid, 1973.
CABLE, M.: *Principles of glass-making*. (En Glass science and technology. Ed. B. R. Ulmann y N. J. Kreidl). London Acad. Press, 1984.
PHILLIPS, C. J.: *El vidrio. Su historia, tecnología y aplicaciones*. Ed. Reverté. Barcelona, 1984.
ROSENTHAL, E.: *Porcelain and others ceramic insulating materials*. Chapman and Hall, Londres, 1944.
MORTON, F. H.: *Refractories*. IV Ed. Mc Graw-Hill Book, Co. Nueva York, 1968.
SHAW, K.: *Refractories and their uses*. App. Science Publisher. Londres, 1972.
DOYLE, P. J.: *Glass-Making Technology*. Red Hill. Protcullis Press, 1979.
HULL, D.: *Materiales compuestos*. Ed. Reverté. Barcelona,1990.
FLINN, R. A. y TROJAN, P. K.: *Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones*. (Trad. española). Ed. Mc Graw-Hill Latinoamericana. Bogotá, 1974.

7

LA LITOSFERA II: LA CALIZA COMO MATERIA PRIMA

Prof. Dr. A. VIAN

7.1 Introducción

7.2 Obtención de cal química

7.3 La cal como conglomerante

7.4 Cemento portland

7.5 Otros tipos de cemento en relación con el portland

7.6 Cemento aluminoso ("fundido", "eléctrico", "negro")

7.7 Otros datos sobre la industria del cemento

Ejercicios

Bibliografía

7.1 INTRODUCCIÓN

Las calizas son rocas sedimentarias, o sea, formadas por depósito de los productos de alteración química y física de rocas preexistentes, primitivas, como el feldespato cálcico. Su componente fundamental es CO_3Ca, y se considera que es el resultado de la transformación del $(CO_3H)_2Ca$ —forma en que se solubilizó el Ca de la roca primitiva— por ebullición:

$$(CO_3H)_2Ca \longrightarrow CO_3Ca + CO_2 + H_2O$$

dando lugar las calizas de *origen químico*, como son el alabastro calizo, el travertino (piedra de Tívoli), las calizas compactas (piedra litográfica, estalactitas). Hay también calizas de *origen orgánico*, que son las más frecuentes, formadas por acumulaciones concrecionadas de restos —caparazones— de seres marinos. A este grupo pertenecen los mármoles, cuya estructura primitiva ha cambiado por metamorfismo, las calizas arcillosas y silíceas, que contienen arcilla o sílice uniformemente distribuida, y las calizas dolomíticas, caracterizadas por su mayor o menor contenido en carbonato magnésico.

> Una fuente de caliza orgánica son también los depósitos de conchas de moluscos que a veces se acumulan en las playas en cantidades enormes. En la última guerra mundial se movilizaron depósitos de este tipo en el Golfo de Méjico para obtener cal y precipitar con ella el Mg^{2+} del agua de mar, para preparar magnesio para aleaciones ligeras.

La "piedra caliza" corriente contiene un 97% de carbonatos cálcico y magnésico; de 30-56% de CaO, 0,2-21% de MgO y hasta un 3% de óxidos de arcilla.

La industria química utiliza la caliza para movilizar de ella gran parte de los *compuestos de calcio* que necesita y para obtener la base relativamente fuerte que es el $Ca(OH)_2$ en disolución. Por su parte, la industria de la construcción obtiene del carbonato cálcico la *cal conglomerante*, aérea o hidráulica, y de las mezclas caliza-arcilla los *cementos portland*.

El aprovechamiento químico-industrial del CO_3Ca se funda, pues, en:

a) Descomposición por el calor: $CO_3Ca \rightleftharpoons CO_2 + CaO - 42{,}5$ kcal.

b) Descomposición por ácidos: $CO_3Ca + RH \rightleftharpoons R_2Ca + CO_2 + H_2O$.

La dirección *b* no se tratará aquí, pues salvando alguna excepción —como la obtención de SO_3HCa, por ejemplo, que se utiliza para la obtención de celulosa— se suele practicar sólo en forma auxiliar para neutralizar. En todo caso, el estudio de los productos de la neutralización encaja mejor en el ciclo de la materia RH, de más peso económico, en general, que la caliza.

7.2 OBTENCIÓN DE CAL QUÍMICA

La descomposición térmica del CO_3Ca es reversible, como se sabe; la p_{CO_2} de equilibrio es de 760 mm a 895 °C. Cuando, como ocurre en la práctica, hay eliminación continua de CO_2 del sistema, la descomposición se anticipa. Aun así, los hornos industriales trabajan a unos 1000-1200 °C para favorecer cinéticamente el proceso.

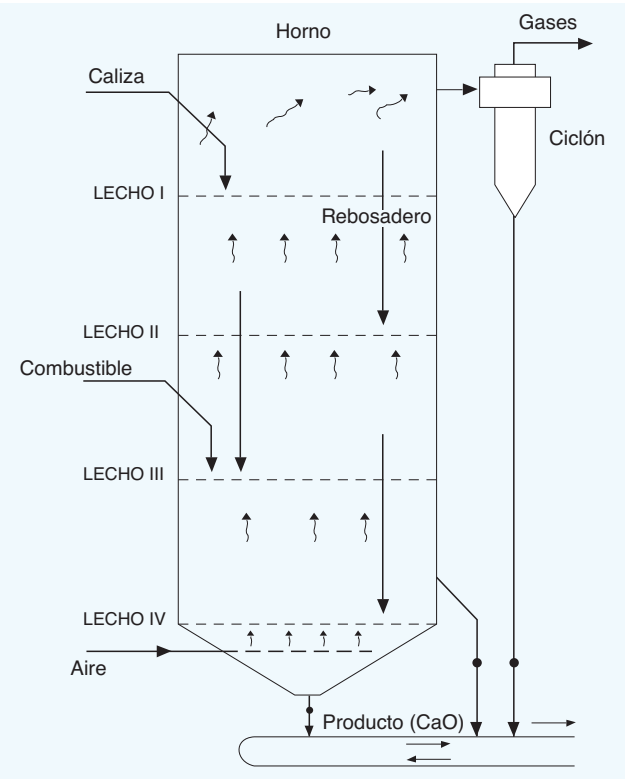


Figura 7.1 Horno de fluidización de cuatro lechos superpuestos.

Esta industria siempre es de tonelaje. Por ello, los hornos donde se practica la descomposición son siempre continuos.

Se utilizan varios tipos de hornos:

1. *Hornos de cuba*, que reciben por la parte superior la mezcla del carbonato y antracita o coque; esta carga baja poco a poco a lo largo del horno hasta que un mecanismo expulsor la descarga, tranformada en CaO, por la parte inferior. De abajo arriba recorre el horno una corriente de aire que quema al combustible y produce el calor necesario. El consumo de combustible es un 10-15% de la cal producida.

   Aparte los defectos de cocción que pueda presentar, en la cal han de encontrarse todas las impurezas de las cenizas del combustible, amén de las que tuviera la propia caliza utilizada. Para mejorar la pureza del óxido cálcico se ha propuesto quemar aparte el combustible sólido y llevar al horno los gases calientes, o sustituir los combustibles sólidos por los líquidos o gaseosos, siempre mucho más "puros".

   Producen unas 10-20 toneladas/día por unidad. El gas producido debería tener un 46% CO_2, pero el exceso de aire de combustión rebaja esta cifra a un 35%.

2. *Hornos rotatorios*. Son largos cilindros de palastro, recubierto su interior con ladrillos refractarios, que se disponen casi horizontalmente —un poco más alta la boca de carga— y que giran con lentitud apoyados en rodillos e impulsados por un sistema de motor-piñón-corona. El combustible entra por el extremo más bajo, insuflado, en dirección del eje mayor del cilindro. (Véase la figura 7.3, pág. 199.)

   Se emplean para grandes producciones, del orden de las 200 toneladas/día o más.

3. *Horno de fluidización*. Son los más modernos. Constan de cuatro lechos fluidizados, superpuestos, que el sólido recorre de arriba abajo y los gases de abajo arriba. El lecho superior es de precalefacción del sólido; el inferior, el de precalefacción del aire —u oxígeno— comburente. En el lecho último se inyecta el combustible.

Permiten producciones aún mayores que los hornos rotatorios y necesitan inmovilizaciones menores. Pero consumen más energía por el accionamiento de las soplantes.

Durante la cocción, los componentes arcillosos de la caliza y las cenizas del combustible sólido —si es el caso— reaccionan con la cal y forman silicatos y aluminatos de calcio (ver más adelante, apartado 7.4).

La cal producida se *apaga* por reacción con H_2O en cilindros rotatorios. Como los hidratos de los silicatos y aluminatos no son estables a más de 150 °C, para mejorar la calidad obtenida se aconseja efectuar la hidratación por encima de esa temperatura, pero sin sobrepasar los 450 °C en que ya no es estable el hidróxido cálcico. Por eso a veces se emplea vapor. Como la hidratación es muy exotérmica (1,51 kcal/mol CaO) el producto se calienta, hincha y pulveriza durante el apagado. La cal apagada se tamiza finalmente para separar los productos indeseados —silicatos, aluminatos— que se pueden aprovechar para fabricar "cementos de grappiers". Por último se ensaca la cal o se la expende a granel.

La hidratación es lenta si hay muchas impurezas de silicatos, aluminatos y magnesia, es decir, si la cal de partida no era muy "grasa", y si se ha forzado la temperatura de calcinación.

Las disoluciones de $Ca(OH)_2$ en agua —agua de cal— y las suspensiones de $Ca(OH)_2$ en agua saturada —lechada de cal— se utilizan como fuente de ion Ca^{2+} y como producto alcalinizante de muy bajo coste.

7.3 LA CAL COMO CONGLOMERANTE

La cal apagada, amasada con agua y expuesta a la acción de la atmósfera, primero fragua por cristalización del hidróxido cálcico, y luego se endurece al carbonatarse los cristales por el CO_2 y trabarse unos con otros. El proceso es muy lento, y por eso este *conglomerante aéreo* tarda mucho en desarrollar su resistencia potencial, que tampoco es muy alta. Normalmente, la cal se utiliza en forma de *mortero*, o sea, mezclada con arena en proporción adecuada (para que el conglomerante rellene los huecos que dejan entre sí los granos de arena), que suele ser la relación 1 parte cal/3 partes arena.

No sólo se ahorra conglomerante usando morteros en lugar de pastas puras, sino que se rebaja mucho la contracción que acompaña al secado de la cal hidratada y se facilita la carbonatación —endurecimiento— por las fisuras entre la arena (el árido) y el conglomerante.

Si la caliza de partida contiene impurezas arcillosas en más de un 5-6%, el producto que da la cocción, bien molido, tiene la propiedad de fraguar y endurecerse bajo el agua. Es un *conglomerante hidráulico*. La hidraulicidad crece con el contenido en arcilla; con el 22% de arcilla se obtiene ya un *cemento*. Se llama índice de hidraulicidad de una cal al cociente $(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)/CaO$, que varía entre 0,10 —cales poco hidráulicas— y 0,52 para los productos de alta hidraulicidad, que fraguan entre dos y cuatro días. La expresión anterior se refiere a tanto por ciento en peso.

La cal para construcción se obtiene con los mismos medios indicados para la cal química.

La producción española que sale al mercado es de 1,4 millones de toneladas (1990) de cal, valorada en 8600 millones de pesetas. De esa producción, un 20% es cal hidráulica, un 68% cal viva y un 12% cal apagada.

7.4 CEMENTO PORTLAND

El cemento portland es el aglomerante hidráulico de mayor importancia, a pesar de que se le conoce desde hace poco más de 150 años.

Debe su nombre el cemento portland a su color gris verdoso, parecido al de las rocas del acantilado de la localidad inglesa de Portland.

En esencia, se obtiene el cemento portland por cocción a 1500 °C de mezclas de caliza con arcilla en proporción adecuada y finamente pulverizadas. El producto cocido es una especie de escoria ("clínquer") que después de frío se muele con pequeñas adiciones de yeso (regulador de la velocidad del fraguado) para dar el cemento.

Las reacciones de la cocción son:

1. La arcilla se deshidrata y pasa a metacaolín, a unos 900 °C. Las combinaciones de hierro usualmente presentes en las arcillas quedan en forma de óxido.
2. La caliza se disocia en CaO y CO_2, también a unos 900 °C.
3. Por encima de los 1000 °C comienzan las reacciones de composición, así:
   - *a*) Cada mol de óxido de hierro (se considera como Fe_2O_3) toma otro mol de Al_2O_3 y 4 moles de CaO para dar $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 4\ CaO$, aluminoferrito tetracálcico;
   - b_1) Si la proporción molar Al_2O_3/Fe_2O_3 es superior a la unidad (que es lo frecuente), la alúmina sobrante se combina en la relación 1:3 con CaO para dar $Al_2O_3 \cdot 3\ CaO$, aluminato tricálcico;
   - b_2) Si la proporción $Al_2O_3/Fe_2O_3 < 1$, el Fe_2O_3 sobrante toma 2 moles de CaO para dar $Fe_2O_3 \cdot 2\ CaO$, ferrito dicálcico;
   - *c*) Una vez cubierta la saturación de cal de los óxidos de hierro y de alúmina, el SiO_2 toma la cal necesaria para formar $SiO_2 \cdot 2\ CaO$, silicato dicálcico.
   - *d*) La cal restante se combina con el $SiO_2 \cdot 2\ CaO$ para dar $SiO_2 \cdot 3\ CaO$, silicato tricálcico. Si sobra cal queda como cal libre CaO; si falta, más o menos se forman proporciones menores o mayores de ambos silicatos bicálcico y tricálcico.

Los constituyentes normales y principales del clínquer de cemento son, pues:

- Silicato tricálcico, $SiO_3 \cdot 3\ CaO$ (convencionalmente S3C).
- Silicato bicálcico, $SiO_3 \cdot 2\ CaO$ (S2C).
- Aluminoferrito tetracálcico, $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 4\ CaO$ (AF4C).
- Aluminato tricálcico, $Al_2O_3 \cdot 3\ CaO$ (A3C), ó
- Ferrito dicálcico, $Fe_2O_3 \cdot 2\ CaO$ (F2C).

7.4.1 Propiedades del portland en relación con su constitución

Las propiedades fundamentales de los cementos son sus *resistencias mecánicas* (compresión, tracción, flexión). Pero hay otras propiedades que facilitan o dificultan la conservación o aplicación de estos aglomerantes, como son la *resistencia química* (al agua de mar, a la selenitosa, a las aguas carbónicas), la *velocidad de reacción con el agua* (hidratación), que es previa a su aplicación, y *el calor desprendido en la hidratación*, que si es elevado puede hacer difícil las construcciones de hormigón en grandes masas. Desde estos puntos de vista, los distintos constituyentes se manifiestan en esta forma:

	S3C	S2C	AF4C	A3C	F2C
Velocidad de hidratación	grande	pequeña	grande	instantánea	grande
Calor de hidratación	grande	pequeño	pequeño	grande	pequeño
Resistencias mecánicas	{ grandes prontas	{ grandes diferidas	escasa	escasa	escasa
Resistencia química	aceptable	buena	buena	malísima	buena

Según esto, si lo que más importa del cemento, como material de construcción, es su resistencia mecánica, los constituyentes deseables serían S3C y S2C. Un producto a base sólo de silicatos de calcio supone utilizar SiO_2 y CaO (arena y caliza) como materias primas; pero su reacción se lograría muy difícilmente con los medios técnicos actuales, por su escasa fusibilidad y por la lentitud de las reacciones entre sólidos. En cambio, cuando están presentes Fe_2O_3 y Al_2O_3 la formación del aluminoferrito y del aluminato a más baja temperatura (unos 1300 °C) y su fusión permiten que en el sistema aparezca una fase líquida, un vidrio, que va disolviendo la cal y la sílice y combinándolas en su seno. Por eso al Fe_2O_3 y al Al_2O_3 se les llama "fundentes", y son *insoslayables* hasta el punto de que si no los contienen las materias primas en proporción bastante, hay que incorporar a las mismas ceniza de pirita (Fe_2O_3) o bauxita para que la clinquerización sea posible.

> Aparte lo anterior, es de notar también que la sílice de la descomposición inmediata de la arcilla ha de ser más reactiva que el cuarzo —arena— por muy finamente que se le muela. De hecho, cuando la sílice en los crudos de cemento no procede de la arcilla sino de la arena, es difícil de combinar.

Por lo dicho, cabe sentar que un cemento será tanto más resistente cuanto más silicatos contenga, pero será tanto más difícil de cocer y obligará a una molturación más fina de las sustancias crudas; más gasto de combustible y más tiempo de molturación (más energía eléctrica). Normalmente, los clínqueres de cemento portland tienen entre un 60 y 80% de silicatos. Dentro de una determinada proporción de silicatos, cuanto más predomine el tricálcico tanto más pronto dará sus resistencias el hormigón y tanto más pronto podrá ponerse la obra en servicio. Al mes de amasado, un producto tricálcico ha desarrollado ya casi toda su resistencia definitiva; en cambio, otro bicálcico tarda varios meses en alcanzarla. Pero el primero desarrollará más calor por unidad de volumen de obra y de tiempo, y esto puede ser peligroso si se construyen obras de gran masa (presas, por ejemplo), pues al elevado ritmo de construcción se produce en la unidad de tiempo más calor que el que se puede perder

(baja relación superficie/volumen de la obra) y al enfriarse después, con el tiempo, la masa rígida se agrieta por contracción y se debilita. Por esto, para construir presas se requieren cementos en los que predomine el S2C, cementos "fríos". Para pistas, por el contrario, no perjudica el que el cemento sea "caliente", pues la gran relación superficie/volumen de la obra no permite la acumulación del calor, además de que la deseada rápida puesta en servicio aconseja cementos que, como los tricálcicos, desarrollen pronto su capacidad resistente.

Por lo que a los constituyentes no silicatos se refiere hay que destacar el mal comportamiento del A3C —en realidad, del A4C · 12 H_2O en que se transforma al poner el cemento en obra— frente a los agresivos químicos de las obras de hormigón (sulfatos, agua de mar), su pronta hidratación y la exotermicidad de ésta. La falta de resistencia química del aluminato obliga a veces, para mayor garantía, a forzar la dosis de Fe_2O_3 en los crudos de manera que parte o toda la alúmina pueda pasar a aluminoferrito (y el exceso de Fe_2O_3, si es el caso, quede como Fe_2O_3 · 2 CaO); son los *cementos tipo Ferrari*, sin aluminato tricálcico. La otra propiedad no deseada del aluminato, cual es su rapidez de hidratación, hace que los cementos con ese constituyente (que son todos, normalmente, pues la relación molar Al_2O_3/Fe_2O_3 en las arcillas corrientes es superior a 1) fragüen en seguida, antes de dar tiempo para su puesta en obra, inutilizándose. Este "fraguado relámpago" se corrige incorporando yeso al cemento, es decir, moliendo el clínquer con una dosis de yeso variable con la proporción de aluminato.

> El retraso del fraguado por el yeso ($SO_4Ca \cdot 2\ H_2O$) se debe a que en el agua de amasado no puede precipitar el A3C hidratado y trabarse sus cristales con pérdida de la plasticidad de la pasta (fraguado), porque existiendo disuelto también SO_4Ca lo que cristaliza es una sal doble: $Al_2O_3 \cdot 3\ CaO \cdot SO_4 \cdot 11\ H_2O$, ó $Al_2O_3 \cdot 3\ CaO \cdot 3\ SO_4Ca \cdot 31\ H_2O$ (sal de Candlot) cuyos pequeños cristales no se sueldan unos a otros.

En casi todos los países están normalizadas las composiciones de los cementos portland para asegurar la disponibilidad de tipos distintos según las necesidades: cementos fríos, resistentes a los sulfatos, rápidos, normales, de altas resistencias ("supercementos"). El criterio para su clasificación y valoración se basa en la proporción de los constituyentes citados.

7.4.2 Fabricación del clínquer

Se trata con esta fabricación de obtener un clínquer con la adecuada proporción de silicatos/no silicatos y con las prescripciones que de lo dicho en el punto anterior caben establecerse para el numerador y denominador de esta relación.

La primera condición será disponer de materias primas adecuadas: caliza y arcilla o, mejor, dos margas, una un poco más grasa y la otra un poco más magra de lo que corresponde al clínquer deseado. A veces no basta con sólo dos materias primas y es preciso acudir a una o dos más: sílice (arena) para reforzar la proporción de silicatos, bauxita pobre (para aumentar los fundentes) o mineral de hierro (ceniza de pirita, por ejemplo) para aumentar la proporción de fundentes sin los daños que puede producir una alta dosis de alúmina.

Las materias se muelen finamente para aliviar el tiempo de clinquerización y se mezclan de acuerdo con la dosificación necesaria. Es fundamental que el crudo que llega al horno esté suficientemente *molido*, correctamente *dosificado* y perfectamente *mezclado*.

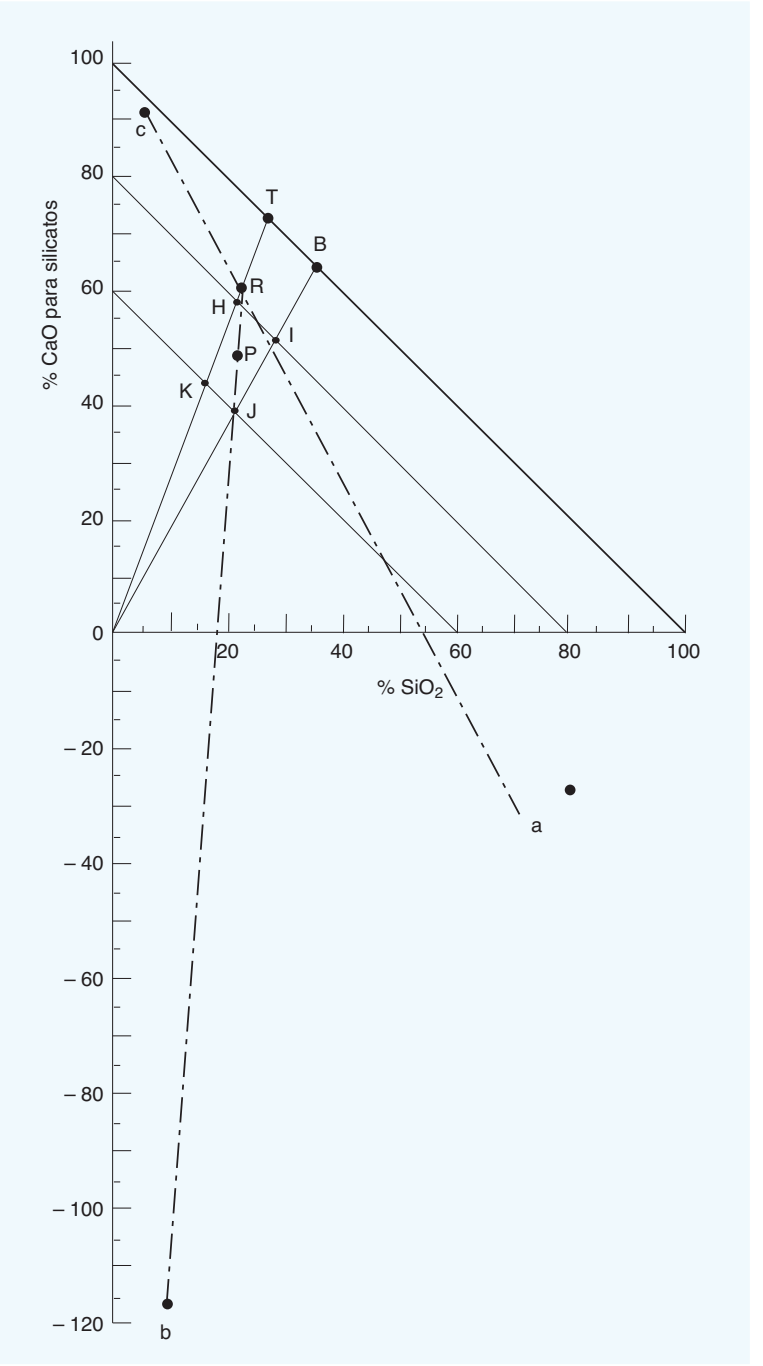


Figura 7.2 Representación de la dosificación gráfica de crudos.

La molienda, la dosificación y la mezcla se pueden hacer simultáneamente alimentando a un tiempo las materias primas en un molino tubular. Puede alimentarse también agua o no ("vía húmeda" y "vía seca", respectivamente). La vía húmeda tiene la ventaja de que el barro obtenido permite mejores homogenizaciones, aunque es a costa de tener que evaporar ese agua en el horno, con el correspondiente gasto de combustible.

Aparte lo anterior, puede estar indicada la vía húmeda en particular cuando la arcilla tiene tan gran humedad que no podría molerse sin previa desecación.

Lo más cómodo es producir durante un tiempo crudo bajo en cal y luego crudo alto en cal, y almacenarlos por separado para mezclarlos finalmente en las proporciones que indiquen los respectivos análisis de los lotes. Así se obtienen los lotes aptos para alimentar el horno.

El precio actual de los combustibles ha puesto fuera de competencia los métodos de vía húmeda.

7.4.2.1 Dosificación de los crudos (método gráfico)

Si en un sistema de coordenadas cartesianas se lleva a las abscisas el tanto por ciento de SiO_2 y a ordenadas el de CaO, en la hipotenusa del triángulo rectángulo resultante de unir los extremos de las coordenadas se hallarán representadas todas las combinaciones SiO-CaO. De acuerdo con la composición de los silicatos di y tricálcico, sus puntos representativos son los *B* y *T*, respectivamente, en la figura 7.2. El segmento *BT* contiene todas las mezclas posibles de S2C y S3C puros. A su vez, en el triángulo *OBT* se encontrarán las composiciones de los clínqueres, tanto más cerca de *TB* cuanto menos fundentes tengan.

Sean las materias primas arcilla y caliza las que se especifican analíticamente en el cuadro siguiente:

	Arcilla	**Caliza**
Pérdida al fuego	12,1	42,3
SiO_2	75,0	3,5
Al_2O_3	18,2	1,3
Fe_2O_3	6,2	0,6
CaO	0,2	94,4
Otros	0,4	0,2
	100,0	100,0

Se trata de representarlas en el diagrama triangular (Fig. 7.2). Las coordenadas de la arcilla (a) serán:

CaO necesaria para combinar el $Fe_2O_3 = 6{,}2 \cdot 1{,}4 = 8{,}8$ partes (para AF4C)
Igual para la alúmina: $1{,}65\ (18{,}2 - 6{,}2 \cdot 0{,}64) = 21{,}3$ partes (para A3C)
CaO disponible para silicatos $= 0{,}2 - (8{,}8 + 21{,}3) = -29{,}9 = y_a$

Por su parte, x_a será, evidentemente, 75,0. En el gráfico, el punto correspondiente es *a*.

Para la caliza, operando de igual manera, $x_c = 3{,}5$ e $y_c = 91{,}65$, y su punto en el gráfico será el *c*.

Uniendo los puntos *a* y *c* se observa que hay un segmento de *ca* que intersecta la región del cemento (*HIJK* que comprende la zona de los silicatos bi y tricálcico con un 80 a 40% de ellos; el resto fundentes). Claramente se aprecia que estas materias primas aportan pocos fundentes; si se quiere obtener un cemento como el del punto *P* (30% de fundentes, 70% de silicatos en proporción 1:1 entre ellos) es preciso añadir un tercer componente al crudo, un Fe_2O_3 ó Al_2O_3 que transporte paralelamente a sí misma a la línea *ca* hasta que pase por el punto *P*.

Si la tercera materia elegida es bauxita, de composición:

Pérdida al fuego	0,7
SiO_2	10,3
Al_2O_3	62,6
Fe_2O_3	24,3
Otros	2,8
	100,0

sus coordenadas, calculadas como anteriormente, son: $x_b = 10{,}3$, $y_b = -111{,}6$, y su punto el *b*.

Uniendo ahora los puntos *b* y *P* y prolongando la recta hasta tocar con *ca* (punto *R*). Las proporciones de materias primas, *supuestas calcinadas*, serán:

$$\text{Caliza calcinada} = aR$$
$$\text{Arcilla calcinada} = cR$$
$$\text{Bauxita calcinada} = (aR + cR)(Pr/bP)$$

Midiendo milimétricamente los segmentos resulta:

Caliza calcinada = 104 partes (104 mm) equivalentes a $104/(1 - 0{,}423) = 180$ partes caliza.

Arcilla calcinada = 37 partes, equivalentes a $37/(1 - 0{,}121) = 42$ partes arcilla.

Bauxita calcinada = $(104 + 37)(11/160) = 9{,}7$ partes, equivalentes a $9{,}7/(1 - 0{,}007) = 10$ partes bauxita.

Los cálculos de dosificación pueden realizarse también por vía analítica, planteando el sistema de ecuaciones correspondiente a los balances de materia y las condiciones exigidas al clínquer.

7.4.2.2 La cocción

La mezcla de materias primas se cuece luego, como la cal, en hornos verticales o, mejor, en hornos rotatorios que por su gran capacidad de producción están especialmente indicados en una industria de gran tonelaje. (Véase figura 7.3.)

A lo largo del horno se producen las reacciones ya indicadas, cuyo resultado se representa esquemáticamente en la figura 7.4. Por la boca del horno salen unos 4000 m^3 de gas/tonelada de clínquer.

Como puede apreciarse, las reacciones de clinquerización ocupan poco trecho del horno. La razón de tan grandes longitudes de hornos es por la rigurosa recuperación del calor del combustible (carbón pulverizado, fuelóleo o gas natural), ya que en el coste final del cemento vienen a pesar el combustible no menos del 50%. En las fábricas modernas, el consumo de combustible es de unas 800 kcal/kg de clínquer.

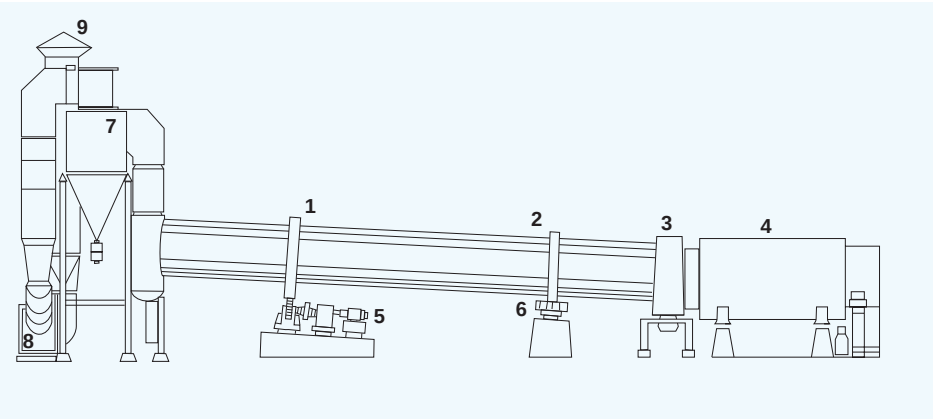


Figura 7.3 Horno rotatorio, aplicable a la fabricación de clínquer y otros productos : 1 y 2, anillos de apoyo; 3, caja-tolva para salida del sólido; 4, quemador del combustible; 5, motor de arrastre; 6, rodillos de apoyo; 7, ciclón separador de polvos arrastrados por el gas; 8, ventilador de aspiración de gases; 9, chimenea de salida de gases.

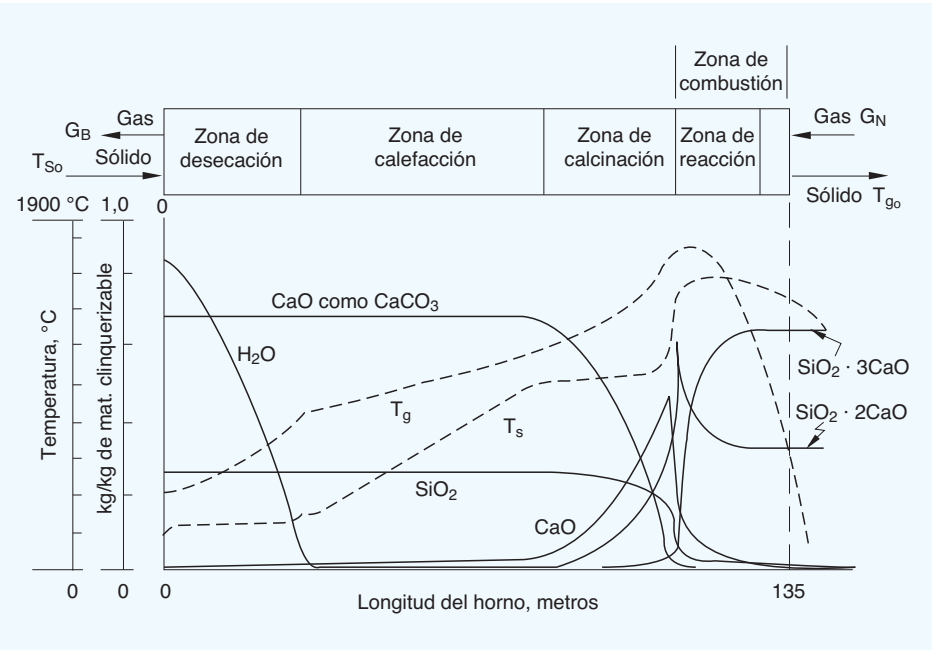


Figura 7.4 Transformación de las materias primas en un horno rotatorio de cemento.

Para poder disminuir la longitud de los hornos se emplean artificios varios para desecar la alimentación, con los gases, antes de introducirla en el horno. Con igual finalidad de suele dotar a la parte primera del horno con cadenas de hierro que forman un enrejado capaz de tomar el calor de los gases y cederlo a la pasta. Esto acorta la zona de desecación y produce un crudo granulado fino que se cuece bien, sin se-

gregaciones de composición, y da un clínquer en forma de bolitas uniformes. Hay numerosos sistemas prácticos para recuperar el calor de los gases y el del clínquer, dada la gran importancia de la economía calorífica en la fabricación del cemento.

La composición del clínquer al salir del horno debe "congelarse" mediante un enfriamiento rápido. De no ser así, el S3C se descompone en S2C y cal libre, y aparte lo que suponga la pérdida del componente tricálcico, la cal libre es dañina porque se hidrata con lentitud —después de fraguado el cemento— y provoca unas expansiones y agrietamientos. El enfriamiento se hace en corriente de aire, en cilindros rotatorios, utilizándose el aire así precalentado para la combustión del combustible.

La cocción, como se ha dicho, es tanto menos exigente en tiempo y temperatura cuanto mayor sea la finura de molido, menor sea la dosificación en cal y mayor la de óxidos fundentes, todo ello dentro de ciertos límites. El tiempo de cocción se gradúa modificando la velocidad de rotación del horno. Si el tiempo es insuficiente queda cal sin combinar —perjudicial por las expansiones que producirá en la puesta en obra del cemento— y sílice también libre —"residuo insoluble" en el análisis—; en conjunto, pérdida de contenido en silicatos cálcicos.

7.4.3 Fabricación del cemento

Una vez frío, el clínquer se muele en molinos tubulares para producir un polvo fino que pueda hidratarse fácil y lo más completamente posible al mezclarlo con el agua. Para corregir las dificultades a que da lugar la presencia de A3C —fraguado rapidísimo— se alimentan los molinos simultáneamente con piedra de yeso en la proporción necesaria. Hay un tope legal para las adiciones de yeso: el cemento fabricado debe contener menos del 4% de SO_3 analítico.

El producto molido se almacena en silos y se expende en sacos o granel.

La figura 7.5 es un esquema que recoge la secuencia de operaciones de la fabricación del cemento portland por vía húmeda. La vía seca obedece a un esquema análogo, sin la incorporación de agua, naturalmente, y los conceptos *pasta alta* y *pasta baja* se refieren entonces a lotes de materias molidas, pulverulentas, con contenidos en CaO superiores e inferiores, respectivamente, al que tendrá la mezcla de ambos que ha de alimentar el horno.

La fabricación del cemento, como todas las grandes producciones, no ha dejado de afectarse por las dos directrices que han movido a la gran industria en los últimos decenios: la automatización y la economía de escala. (Ver A. SARABIA, Bibliografía, al final del capítulo.)

7.4.4 Análisis y propiedades del cemento

Además de los componentes principales (CaO y SiO_2) y de los secundarios (Al_2O_3, Fe_2O_3 y SO_4Ca, 2 H_2O —yeso—) en el cemento hay otras sustancias en pequeña proporción, como son: *álcalis*, que suelen provenir de las impurezas feldespáticas de las arcillas; *MgO*, aportado por la arcilla o la caliza, y *peligroso por encima de cierto límite* (legalmente un 5%) por la lentitud con que se hidrata la magnesia calcinada y la dilatación que la acompaña; *CaO libre*, por exceso en la dosificación, o defecto de cocción o enfriamiento lento del clínquer, que también hace expansivo al cemento.
Otros componentes menores son TiO_2 y P_2O_5, que el análisis da como Al_2O_3; SrO, que se da como CaO; y Mn_2O_3, que se valora con el Fe_2O_3.

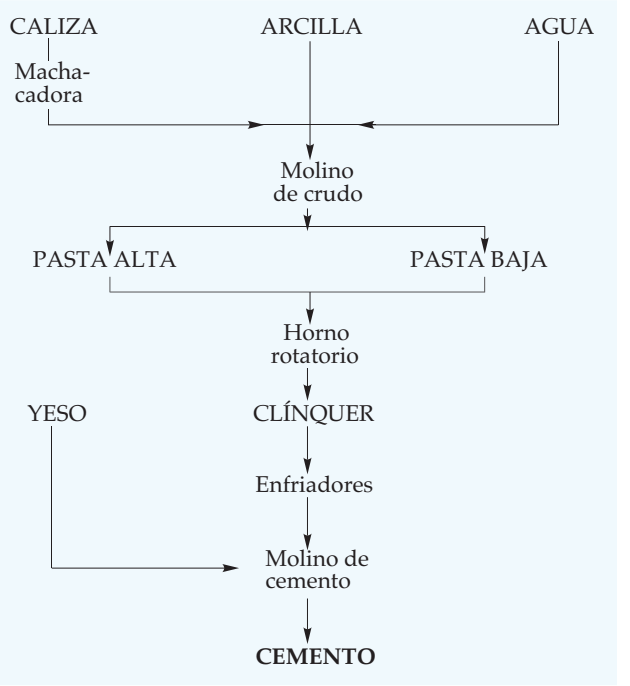


Figura 7.5 Secuencia de operaciones de la fabricación del cemento portland por vía húmeda.

El *análisis químico* comprende la "pérdida al fuego" y el ataque con clorhídrico que disuelve a los cationes y deja un residuo de SiO_2; en el líquido se determinan Fe, Al, Ca y Mg. Aparte se determina el porcentaje de SO_3. Aparte también se valora el "residuo insoluble" que queda después de atacar el cemento con ClH y extraer el residuo de sílice (de los silicatos cálcicos) con sosa al 5%. En muestra aparte se determina la cal libre disolviendo con glicerina y valorando con $AcNH_4$.

La composición química —cifras redondeadas— varía según la tabla 7.1. (Pág. 204).

El *análisis físico* comprende determinaciones como la finura (residuo sobre los tamices de 900, 4900 y 10 000 mallas/cm^2); el agua de amasado, que es la proporción agua/cemento para obtener cierta plasticidad (pasta normal); el comienzo y fin del fraguado, por la penetración que la pasta normal permite a lo largo del tiempo a una aguja de 1 mm^2 de sección circular lastrada con un peso determinado; pruebas de resistencia a tracción y a compresión, sobre pasta normal pura o sobre mortero normal 1:3; expansividad, que se mide con los anillos de Le Chatelier.

Todas estas determinaciones químicas y físicas están normalizadas.

7.4.5 Puesta en obra del cemento portland

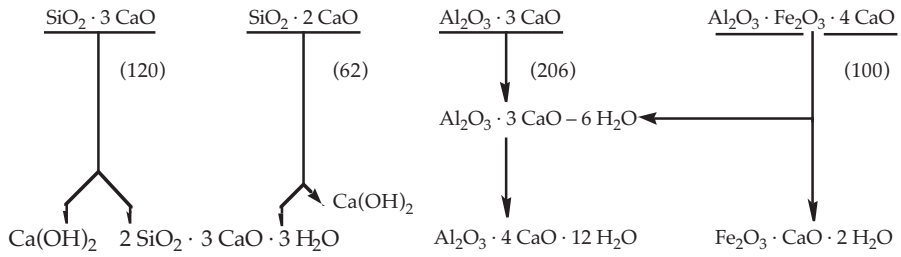
Al amasar con agua el cemento o sus mezclas con arena (mortero) y piedra (hormigón), la pasta obtenida, plástica, comienza a perder esta propiedad después de algún tiempo —una hora, por ejemplo—, y acaba por transformarse en una masa completamente rígida, aunque todavía no resistente, al cabo de tres o cuatro horas.

Tabla 7.1 Composición de los cementos tipo portland.

Determinación, %	Máx.	Mín.	Media	Especific. legal
Pérdida al fuego	5,0	0,2	2	<4
Resistencia insoluble	5,0	0,3	1	<3
SiO_2	24,0	18,0	21,2	-
Al_2O_3	9,0	4,0	6,5	-
Fe_2O_3	6,5	0,5	2,5	-
CaO	67,0	60,0	62,5	-
MgO	3,5	0,7	1,8	<5
SO_3	3,5	0,8	2,0	<4

Este fenómeno se llama *fraguado*. Sin solución de continuidad, la masa rígida comienza su *endurecimiento* tendiendo a un valor final que se alcanza al cabo de pocos meses o de varios años, según la composición más o menos tricálcica. Uno y otro son fenómenos consecutivos, y nada más.

Las reacciones de hidratación principales son (las cifras en paréntesis son el calor desprendido, en cal-g):



Las reacciones más prontas son las de los componentes no silicatados, y son los responsables del comportamiento en el fraguado.

La fase que endurece es el disilicato tricálcico hidratado, a la que se llama "gel de tobermorita", muy coherente. Su composición y estructura recuerda a la del mineral natural *tobermorita* (descubierto en Tobermory, Escocia). Su rigidez —resistencia— final depende de la cantidad de agua presente y de la temperatura.

Por lo tanto, al reaccionar la pasta agua-cemento se forman sobre los gránulos los hidratos de aluminato y de ferrito, y después los de silicato. La cal liberada en la hidratación pasa a disolución embebiendo los geles coloidales y provocando su hinchamiento. Éste determina una interpenetración del gel de unos granos con otros y su soldadura.

El comportamiento del hormigón está determinado por la *superficie específica* del aglomerante y su *porosidad*.

Los gránulos de cemento tienen una superficie específica del orden de los 3000 cm^2/g; su tamaño medio es de unos 10 micrones; en 1 kg de cemento hay unas 300 000 partículas. A pesar de todo, estos granos son gigantes comparados con los elementos del gel de tobermorita, que son mil veces menores y cuya superficie específica es de $3 \cdot 10^6$ cm^2/g, sólo vi-

sibles con microscopio electrónico. La hidratación del cemento conduce, pues, a partículas pequeñísimas cuyo enorme desarrollo superficial origina *las fuerzas responsables de las propiedades de este aglomerante*. Las partículas de gel se unen entre sí por fuerzas moleculares, y por lo mismo son capaces de adherirse a los restantes elementos del hormigón —arena, grava, incluso hierro—, cementándolos. La intensidad de esta acción cementante depende de la superficie, pero también de la naturaleza de ésta: en efecto, el gel de sílice tiene mayor superficie, pero menor energía superficial; el $Ca(OH)_2$ tiene mayor energía superficial, pero menor superficie. De ahí que uno y otra sean peores aglomerantes que el portland.

El gel de tobermorita ha de tener poros, inevitablemente; poros invisibles al microscopio, de tamaño molecular unos —entre las partículas del gel— y de mayor tamaño otros —entre los agregados de partículas—. En la abundancia de estos últimos influye la cantidad de agua presente, una vez sobrepasada la proporción necesaria para la hidratación completa. La porosidad perjudica a las estabilidades física y química de los hormigones. De ahí el interés de los constructores en hacerlos de la máxima compacidad, por vibración y otros medios.

La estabilidad física peligra si se hiela el agua retenida en los poros, pues el hielo ocupa en volumen un 9% mayor que el agua líquida, y aparecen fracturas. Por otra parte, la porosidad hace permeable al hormigón y al variar la humedad ambiente absorbe agua, la incorpora al gel y éste se hincha; y lo contrario al bajar la humedad del aire. Estos efectos físicos se corrigen en gran parte con los "hormigones de aire", que se obtienen añadiendo al cemento jabones que provocan la emulsión de aire al amasar; los millones de burbujitas que quedan encerradas en la masa absorben las variaciones interiores de presión.

La estabilidad química está muy influida por la porosidad, pues ésta permite el acceso de los agresivos a la masa del cemento. El ataque químico se produce por la formación en los poros de sales expansivas a costa, a veces, de la cal que existe en la masa (liberada en la hidratación de los silicatos cálcicos). Otras veces el ataque proviene de la hidrólisis de los silicatos. Muy temible, por su frecuencia y resultados, es el de los sulfatos, que disgregan topoquímicamente a los componentes aluminosos dando los sulfoaluminatos de volumen doble. Al yeso se le ha llamado "bacilo del cemento".

Para reducir la porosidad de las pastas de cemento en obra se acude a aumentar su compacidad —por vibración, por ejemplo— o a recubrir las superficies con películas (pinturas bituminosas, resinas sintéticas) o a tapar los poros superficiales aplicando fluosilicato magnésico o silicatos alcalinos en disolución, o silicato de etilo, que forman *in situ* gel de sílice.

7.4.6 Supercementos

Se llaman así a los cementos tipo portland de rápido endurecimiento (S3C) que por molerse a finuras mayores que las del portland ordinario presentan sus *altas resistencias* en plazo más breve. Véase la comparación entre un portland normal y un "supercemento" —aparte la finura de molido—:

Cemento	S3C	S2C	A3C	AF4C
Normal	42	29	13	8
Super	53	20	11	9

7.5 OTROS TIPOS DE CEMENTO EN RELACIÓN CON EL PORTLAND

Hay unos productos naturales, de origen volcánico, llamados genéricamente *puzolanas*, constituidos por SiO_2 (45-65%), Al_2O_3 (10-23%), Fe_2O_3 (3-12%), CaO (2-8%),

MgO (1-3%) y álcalis (1-12%), que tienen la propiedad de combinar la cal hidratada para dar silicatos y silicoaluminatos hidratados, amorfos e hidráulicos. Aprovechando esta propiedad se obtienen *cales puzolánicas* mezclando con cal apagada cantidades variables de puzolana o sustancias que tiene esta misma propiedad (*trass*, arcilla calcinada a baja temperatura y otros productos silicatados, como la escoria de alto horno activada por temple, las cenizas volantes de la combustión de carbones, etc.).

También se obtienen cementos muy apreciados incorporando estas materias puzolánicas al clínquer de cemento portland. En tal caso, la cal que aparece en el fraguado y que, como se ha indicado, es perjudicial para la resistencia química de los hormigones, se combina con la puzolana —o escoria— y desaparece para ser sustituida por sustancias hidráulicas como son SC, 2SC, SA2C y 2SA3C con la consiguiente mejora de las resistencias mecánica y química. A este tipo de aglomerantes pertenecen el *cemento portland puzolánico* y el *cemento de alto horno*.

Por su resistencia química y altas resistencias mecánicas —superiores a las del portland— es interesante el llamado *cemento de escorias sobresulfatado*, que se obtiene moliendo finamente cal o clínquer de portland (5%), anhidrita (15%) y escoria granulada de alto horno (80%) con contenido en Al_2O_3 superior al 13%. Su composición es tal que al hidratarse no queda cal libre, a lo que debe su resistencia a los sulfatos, aguas ácidas y aceites saponificables.

La molturación conjunta del clínquer de portland con materias inertes, como la caliza, produce *cementos rebajados* (para albañilería) en los que se pueden mantener las resistencias del portland aun con adiciones de un 30-40% de materia inerte, según la fragilidad relativa de los componentes. Son apreciablemente más baratos que el portland y se trabajan bien.

Las plantas de energía que queman carbón producen un residuo de cenizas pulverulentas que es preciso retener y, si es posible, aprovechar. Por su composición se ha propuesto adicionarlas al cemento. Una central de 7000 MW genera 400 000 toneladas de cenizas/año, y obligada su retención para evitar el deterioro del entorno[1].

7.6 CEMENTO ALUMINOSO ("FUNDIDO", "ELÉCTRICO", "NEGRO")

Se obtiene fundiendo caliza y bauxita. La bauxita, que es el componente caro, se puede tolerar que sea muy ferruginosa. Este cemento debe su color tan oscuro al hierro en estado reducido. No se pueden emplear hornos rotatorios, porque la presencia de hierro en las materias primas hace que entre el comienzo de la fusión y la fusión completa medien sólo unos 50 °C; si el producto funde, se agarra a las paredes del horno rotatorio, y si no se calienta bastante la clinquerización es incompleta. Se utilizan, por ello, hornos de reverbero y hornos eléctricos de arco, y la temperatura de trabajo es de 1600 °C.

El producto fundido se sangra del horno y se recoge y enfría en lingoteras. Luego se muele. Un separador magnético separa las partículas de hierro metálico del polvo. La molturación es cara, por la dureza del producto, que exige gran cantidad de energía y altos gastos de conservación (desgastes).

[1] Se ha propuesto extraer el 12% de las mismas, que son óxidos de Al y Fe, con disolución de ClH y cambio de ion. Separadas así la magnetita y la alúmina, el resto se destinaría a crudos de cemento (*Chem. Eng.*, **89** (7), 18 (1982)).

La regulación del fraguado se consigue variando la velocidad de enfriamiento, porque ésta modifica la proporción cristales/fase vítrea en el producto final. En general, al aumentar la velocidad es menor la proporción de fase cristalina, mayor el tiempo de fraguado y más bajas las resistencias.

La composición típica del cemento aluminoso ordinario es, en tantos por ciento:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	Varios
5	40	1	10	40	1	2	2

Se fabrican también calidades *superaluminosas* (>70% de Al_2O_3) prácticamente exentas de SiO_2 y compuestos de hierro y titanio (impurezas propias de las bauxitas bajas empleadas normalmente —lateritas—). Son mucho más caros, pero de mejor calidad, que va unida a la mayor proporción de Al_2O_3 respecto a la cal, con exclusión de otros componentes.

El constituyente principal es el $Al_2O_3 \cdot CaO$; el exceso de CaO conduce a la presen-cia de 3 $Al_2O_3 \cdot 5\ CaO$, y la presencia de sílice hace que se pierda alúmina en la formación de $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2\ CaO$ y cal en la de $SiO_2 \cdot 2\ CaO$. Sólo los aluminatos tricálcico y pentacálcico son de endurecimiento rápido, que es cualidad esencial de estos cementos.

La hidratación del cemento aluminoso se puede expresar por:

$$2(Al_2O_3 \cdot CaO) + 10\ H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 2\ CaO \cdot 7\ H_2O + Al_2O_3 \cdot 3\ H_2O$$

El hecho de no aparecer cal libre justifica la *buena resistencia química* de estos cementos a los sulfatos y a las aguas ácidas (carbónicas). También resisten al sulfato cálcico, pues el sulfoaluminato que se forma topoquímicamente no es expansivo. El SO_4Mg no le ataca porque no liberándose cal en el fraguado no se forma SO_4Ca a expensas del SO_4Mg. El aluminato cálcico hidratado que se produce al fraguar cristaliza en el sistema hexagonal y en forma metastable, que por el tiempo y temperatura puede pasar a cúbica, más estable y de menor volumen. El hormigón entonces pierde resistencia y aumenta mucho su porosidad, lo que hace vulnerables las armaduras a la acción de los gases: vapor de agua, CO_2, dispersiones salinas, en instalaciones próximas al mar, etc. Es el fenómeno de la "aluminosis".

Los hormigones de cemento aluminoso ordinario resisten fácilmente los 1300 °C; los del superaluminoso, los 1800 °C. Por eso se emplean para *construcciones refractarias*.

Otra interesante propiedad de los cementos aluminosos es que *endurecen rápidamente*. A las veinticuatro horas han desarrollado ya el 90% de su resistencia (mientras que un portland normal necesita casi un mes). Esto unido a su resistencia química les hacen especialmente aptos para obras de reparación urgentes.

La temperatura elevada durante el endurecimiento perjudica a estos cementos. Por eso deben refrigerarse. La figura 7.6 representa las curvas de resistencia a compresión, a dos temperaturas (2 y 35 °C) de un hormigón (1 : 2 : 4) aluminoso y otro de portland rápido.

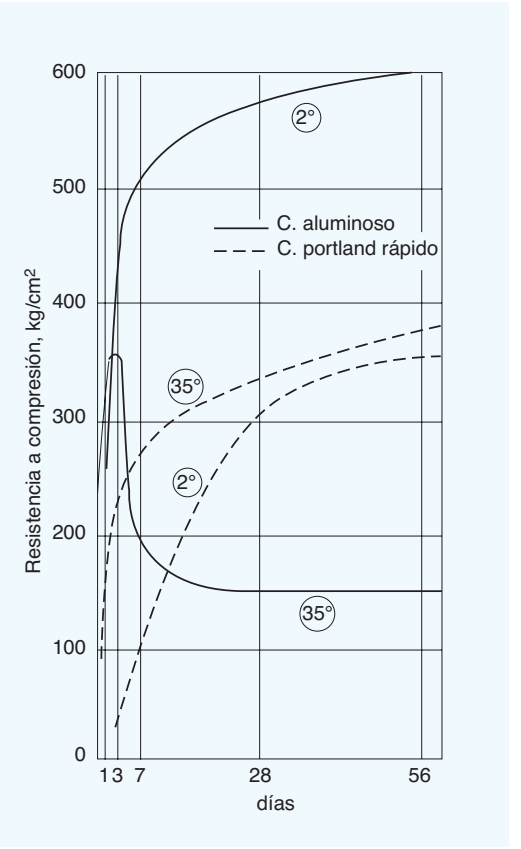


Figura 7.6 Curvas de endurecimiento comparativo, a dos temperaturas de hormigones portland y aluminoso.

7.7 OTROS DATOS SOBRE LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

La *producción mundial de cementos* —portland, siderúrgico, aluminoso y puzolánico— es de unos 750 millones de toneladas (1990). Como su aplicación principal es para preparar hormigones en mezcla con unas siete veces su peso de piedra, grava y arena, el volumen final de material es de unos 6000 millones de toneladas anuales, es decir, 1,2 toneladas/persona y año, como promedio. Sólo de agua se consumen cantidades mayores. En alguna ocasión se ha utilizado la cifra de producción de cemento como índice de la capacidad industrial de los países. España ocuparía hoy el quinto puesto, al nivel de Francia y detrás de la CEI, Japón, USA e Italia.

En España hay censadas (1990) 46 empresas que tienen instalados 123 hornos: 17 por vía húmeda y 106 por vía seca (de éstas, 16 de tipo vertical y 90 horizontales). La capacidad instalada es de unos 40 millones de toneladas/año, y como el coeficiente de utilización es de un 80%, la producción efectiva anual es de unos 28 millones de toneladas (1990). De esta producción se exportan casi 3 millones de toneladas, y

como se importa una cantidad del mismo orden, resulta que el "consumo aparente" español viene a ser igual a la producción.

La *importancia económica* de la industria cementera española queda reflejada en las cifras anteriores, a las que cabe añadir:

- Se consumen anualmente (1990) 3 TWh/año para el accionamiento de la maquinaria (108 kWh/tonelada de cemento, y unos 20 millones de toneladas de combustibles varios (fuel, gas, carbón) para los hornos y secaderos.
- Da empleo a 8600 personas, por lo que la productividad de éstas se puede calcular en unas $3{,}4 \cdot 10^3$ toneladas/persona · año, equivalente a 34 millones de ptas./persona · año, al precio medio del mercado de unas 10 000 ptas./tonelada.

EJERCICIOS

1. Para un horno de cal de tipo vertical y alimentado con coque —considérese C puro— a razón de 10 kg de combustible por cada 100 kg de CaO producidos, calcúlese: *a*) la composición porcentual en volumen del gas producido, supuesto se utilice la cantidad estequiométrica de aire; *b*) lo mismo, pero en el supuesto de un 30% de exceso de aire.

2. ¿Cuál es el rendimiento calorífico del combustible en un horno de cal, de tipo fluidizado, que consume 7 toneladas de fuelóleo por cada tonelada de CaO producida? Hágase un análisis de la cifra obtenida y coméntense los métodos que, en principio, podrían utilizarse para mejorarla.

3. De los siguientes cementos cuya composición potencial se da:

	I	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**
S3C	42	48	53	28,5	32	45
S2C	29	24	20	44,5	36	29
A3C	13	15	11	8	12	5
AF4C	8	6	9	9	9	15
	92	93	93	90	89	94

Indíquese: *a*) Cuál es el de más rápido endurecimiento; *b*) el más "frío"; *c*) el más resistente a los sulfatos; *d*) el de mayores resistencias finales.

4. Un clínquer de cemento tiene 6,6 Al_2O_3, 2,24 Fe_2O_3 y 0,2% de SO_3 (éste proviene de la materia prima y del combustible). ¿Qué proporción de piedra de yeso de 97% de riqueza habrá que añadirle durante su molturación para eliminar el efecto del aluminato tricálcico en el fraguado del cemento resultante?

5. Se dispone, para fabricar cemento, de estas materias primas (análisis referido a materias calcinadas):

	Caliza	**Arcilla**
SiO_2	5,1	62,3
Al_2O_3	2,2	21,0
Fe_2O_3	0,6	4,1
CaO	90,4	9,0
MgO	1,5	3,0
Otros	0,2	0,3
	100,0	100,0
Pérdida al fuego	41,0	12,0

pero resultan mezclas muy duras de cocer si, como es el caso, se quiere tener un clínquer con una relación S3C/S2C $\geqslant 1$. Por otra parte, se dipone de cenizas de pirita del siguiente análisis porcentual: $Fe_2O_3 = 90$; $SiO_2 = 5$; CaO = 2; $Al_2O_3 = 2$; otros = 1; pérdida al fuego = 0,9.

Calcúlese: *a*) la proporción de los componentes de la mezcla ternaria (arcilla + caliza + ceniza) para obtener un clínquer que tenga un 65% de silicatos; *b*) indíquese la proporción en que estarán en este clínquer los silicatos tricálcico y bicálcico.

6. Calcúlese la composición potencial del clínquer obtenido en el ejercicio anterior.

7. Trácese el diagrama de flujo de la fabricación de un cemento aluminoso, con los balances de materias global y parciales. La caliza de partida puede ser la que se cita en la *Introducción*. La alúmina disponible contiene: 58 Al_2O_3, 22 Fe_2O_3, 2 TiO_2, 5 SiO_2, 13 H_2O (en tantos por ciento).

BIBLIOGRAFÍA

TAYLOR, H. F. W.: *The Chemistry of Cements*. Academic Press, Londres, 1964.
CALLEJA, J.: Manuales y Normas del Inst. E. Torroja de la Construcción y del Cemento. Madrid, 1960. Cemento Portland; Cálculo e Interpretación de datos químicos.
CALLEJA, J.: Monografía n.° 214 del IETCC, Madrid, 1961. Conglomerantes Hidráulicos; Fisicoquímica y Tecnología.
VIAN, A.: "La dosificación de crudos para cementos portland". Tesis doctoral en ciencias Químicas. Universidad de Madrid, 1942. (Public. de la Agrupación de Fabric. de Cem. de España, Madrid, 1946.)
DE WITT, J. C.: *Tecnología de la fabricación de cemento*. M. Marín. Barcelona, 1950.
STOWELL, F. P.: *Limestone as a raw material in Industry*. Oxford Univ. Press. Londres, 1963.
SARABIA, A.: "La fábrica moderna de cemento". *Cemento-Hormigón*, 387, junio 1966.
HERMANN BOGUE, R.: *La Química del cemento portland*. Dossat, Madrid, 1962.
COLLADO, J.: El sector español del Cemento. *Ing. Quím*., XV, (167), 25, febrero. 1983.
BYE, G. C.: *Portalnd Cement, Composition, Production and Properties*. Pergamon Press, Oxford, 1983.
MIN. de INDUSTRIA , COMERCIO y TURISMO: *Industria del Cemento*. Memoria 1990.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

8

LA LITOSFERA III: EL YESO COMO MATERIA PRIMA

Prof. Dr. A. VIAN

8.1 Introducción

8.2 Yesos para construcción

8.3 Industria del yeso

8.4 Aprovechamiento del azufre contenido en el yeso

Ejercicios

Bibliografía

8.1 INTRODUCCIÓN

El yeso o algez está muy difundido en la litosfera. Corresponde a la fórmula química $SO_4Ca \cdot 2\,H_2O$, que se presenta como *selenita* (cristales monoclínicos), como *sericolita* (yeso fibroso), como *alabastro yesoso*, de estructura granular o sacaroidea, o en masas cristalinas mixtas constituyendo la *piedra de yeso*, muy abundante y principal recurso para esta interesante materia prima química. Hay también yacimientos de *anhidrita* natural (SO_4Ca) que a veces coexiste con el dihidrato en la piedra de yeso[1].

El interés del yeso como materia prima química se fundamenta en dos direcciones:

a) Por la capacidad de fraguado y endurecimiento que tienen los productos resultantes de la deshidratación parcial o total del dihidrato natural al amasarlos con cantidades limitadas de agua.
b) Por el aprovechamiento del azufre contenido en la molécula, con o sin recuperación simultánea del calcio.

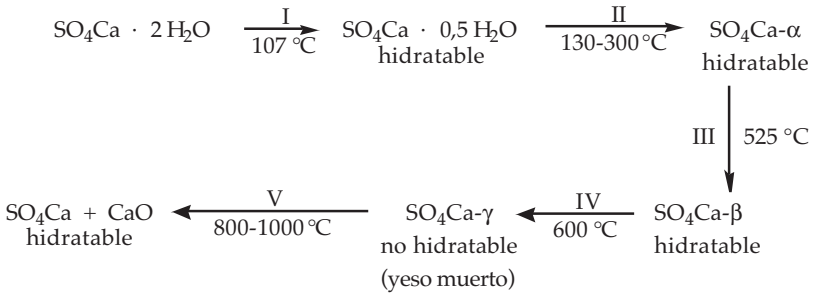
La primera dirección conduce a materiales de construcción bien conocidos (yesos, escayolas). La segunda ha sido estudiada por los países pobres en azufre o piritas como medio de sustituir las importaciones de estas materias primas clave de la industria del ácido sulfúrico. Como fuente de calcio se comprende que interese más el CO_3Ca, ya que por la temperatura de descomposición más baja y la acidez menor del ácido carbónico, tiene esta sal del CaO más fácilmente movilizable.

Aparte las citadas posibilidades del yeso como materia objeto de transformaciones químico industriales, que se estudiarán a continuación, cabe recordar aquí su utilización en mezcla para preparar cementos portland, cementos sobresulfatados, en Enología —enyesado de los vinos—, en Edafología —corrector de terrenos— y en papelería, como carga, entre otras.

En el yeso materia prima ha de contarse el subproducto de la industria del ácido fosfórico (capítulo 10).

8.2 YESOS PARA CONSTRUCCIÓN

La deshidratación del $SO_4Ca \cdot 2\,H_2O$ transcurre por etapas:



A unos 1350 °C el producto se funde.

[1] En la España peninsular aflora el yeso en un 7% de su extensión. En un 58% de nuestro territorio, hay que prevenir el ataque selenítico de los cimientos de hormigón.

La transformación I se produce a 107 °C. Esta es la temperatura de equilibrio, en la que la presión de disociación del dihidrato

$$SO_4Ca \cdot 2\,H_2O \rightleftharpoons SO_4Ca \cdot 0{,}5\,H_2O + 1{,}5\,H_2O$$

es igual a la del agua. Industrialmente, para acelerar la reacción hay que operar a mayor temperatura, teóricamente siempre por debajo de los 130 °C, aunque por igual razón se llega hasta casi los 170 °C, sin que aparezcan cantidades grandes de anhidrita alfa.

Hay autores que dudan de la especie hemihidrato, suponiéndolo constituido por una serie zeolítica de hidratos que van desde el 0,666 H_2O a la anhidrita.

La característica práctica de más interés del hemihidrato es su capacidad de fraguar y endurecerse por rehidratación a dihidrato, que es el fundamento de su empleo como *conglomerante aéreo*.

El fenómeno se explica por la mayor solubilidad del hemihidrato (10,5 g/litro frente a sólo 2,5 g/litro el dihidrato). Al amasarlo con agua se disuelve el hemihidrato, y al rehidratarse en la disolución, ésta se sobresatura precipitando el dihidrato en forma de agujas que se entrelazan al crecer, dando a la pasta estructura y resistencia. El fraguado produce un aumento de volumen del 1%, suficientemente pequeño para que peligre la estabilidad de la masa y bastante para que se obtengan en yeso moldeados de una gran precisión y detalle.

Las anhidritas alfa y beta son hidratables por igual mecanismo, por eso pueden fraguar también, aunque con mucho menor velocidad. Dentro de los márgenes usuales, los yesos cocidos a mayor temperatura son los más lentos, todas las demás condiciones iguales. Pasados los 525 °C desaparece la hidratabilidad y el producto obtenido es inerte.

Sin embargo, se fabrica también el "yeso Estrich" que responde al paso V. Este yeso, mezcla de SO_4Ca y CaO procedente de la disociación parcial de la anhidrita, fragua lentamente. Se emplea para pavimentos.

8.2.1 Fabricación del yeso

El problema principal, en lo tecnológico, es conseguir uniformidad en la calefacción para que todos los granos y todas las partes de cada grano se deshidraten en la forma deseada; y no más ni menos, pues la presencia de anhidrita hidratable acelera excesivamente el fraguado, y el dihidrato es una carga inerte (?) sin resistencia. Se opone a una calefacción regular de toda la masa la pequeña conductividad calorífica del yeso. Por ello es preciso molerlo bien.

Para la cocción se emplean hornos de tipos muy variados, *de cámara*; *rotatorios*, de gran producción; *de canal*, con movimiento horizontal del material mediante un sinfín; *de caldera* o "marmita" calentada con gases de combustión por la parte inferior; y de *arrastre*.

Llamamos *de arrastre* al tipo ideado por el doctor químico RODRÍGUEZ-SANTOS, muy sencillo de construcción y operación y capaz para grandes producciones con escasa inmovilización (véase figura 8.1). El yeso molido se alimenta por la parte inferior de un tubo aislado, y más abajo penetran en el tubo gases de combustión calientes mezclados con aire

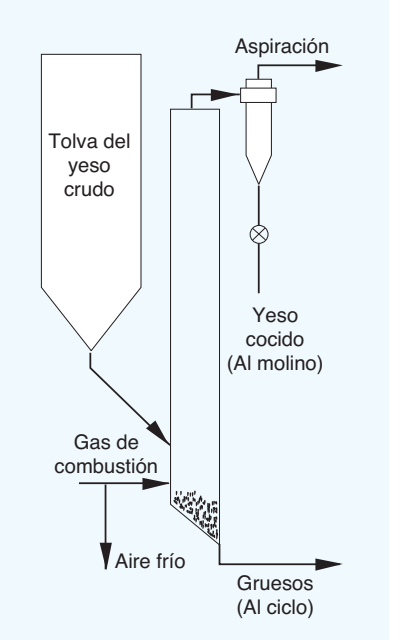


Figura 8.1 Esquema del horno de arrastre para la cocción del yeso.

frío para regular su temperatura. Al arrastrar los gases al polvo de yeso hacia arriba lo deshidratan a lo largo del camino ascendente, y en la parte superior un ciclón separa el yeso cocido de los gases. Los gruesos, incocidos, recogidos en la parte inferior, vuelven al molino del dihidrato.

8.2.2 Puesta en obra del yeso

El problema principal suele ser la natural velocidad elevada del fraguado, exaltada aún por la presencia de anhidrita alfa preexistente en el yeso o formada por las imperfecciones de la cocción. Hasta cierto límite se puede moderar la excesiva vivacidad de un yeso añadiéndole retardadores de fraguado: fosfato sódico, hexametafosfato sódico, bórax, sustancias macromoleculares (hidrolizados de queratina, etc.). Estos productos reducen la velocidad de formación de núcleos cristalinos de dihidratos y también frenan el crecimiento de los cristales en la dirección *c*.

Mezclado con agua de cola se prepara el *estuco*, material de revestimiento y de moldeo que da superficies lisas y muy pulidas. Se le suelen incorporar pigmentos heterogéneamente distribuidos para producir el efecto de las vetas en el mármol.

Los yesos resisten muy mal a los agentes exteriores.

8.3 INDUSTRIA DEL YESO

La producción española total es algo superior a los 3 millones de toneladas, con un valor de algo más de 11 000 millones de pesetas (1990).

8.4 APROVECHAMIENTO DEL AZUFRE CONTENIDO EN EL YESO

Caben dos direcciones de aprovechamiento: con utilización simultánea del CaO y sin ella. El primer caso tuvo realización a través del método llamado de Leverkusen (BAYER), localidad alemana donde se industrializó en la Primera Guerra Mundial. El segundo caso aprovechó el azufre del SO_4Ca transformando esta sal, de poco valor, en sulfato amónico fertilizante (método I. C. I, Inglaterra); el CaO no tenía aprovechamiento directo en el procedimiento.

A pesar de su gran calidad tecnológica, estos procedimientos, tan importantes hace unas décadas, han perdido hoy todo interés. Como fuente de calcio —para cementos, por ejemplo, nunca lo tuvieron dada la disponibilidad de carbonato cálcico y la mayor facilidad que este compuesto tiene para liberarlo—, y como fuente de azufre —que por esas fechas era "materia estratégica"— han dejado de interesar.

La razón es el incremento de población, que unido al aumento del consumo individual, supone actualmente una demanda muy elevada de energía que se obtiene de combustibles, principalmente de petróleo. Pero el petróleo tiene azufre como impureza —un porcentaje pequeño— que las refinerías deben retener para evitar que sus productos contaminen la atmósfera al arder (SO_2, SO_4H_2, lluvias ácidas, etc.) y la forma más económica de desulfuración consiste en transformar el azufre del petróleo en SH_2, primero, y luego, por síntesis de Claus (ver capítulo 9), en azufre elemental, que se almacena con relativa facilidad.

> La capacidad española de refino de petróleo puede producir alrededor de un millón de toneladas de azufre elemental por año, que equivalen a unos 3 millones de toneladas de ácido sulfúrico. Además, el ácido producido así es mucho más barato en inversiones y en costes que el que se obtiene a partir del SO_2 producido por combustión de piritas, que hasta hace poco era el procedimiento más importante y que ya no lo es porque están sin desarrollar técnicas que podrían haber hecho competitivas a las piritas, mineral del que España posee más de la mitad de las reservas mundiales.
>
> Esto explica la crisis de la minería de esta especialidad y que el azufre "mineral" —SO_2— sólo pueda ser utilizado cuando es producto residual de tostación de sulfuros, porque no supone coste y, además, porque es necesario retenerlo para evitar la contaminación del entorno. En estos casos cabe transformar el SO_2 en azufre (Claus) o concentrar el gas y licuarlo para su uso de las fábricas papeleras, en Enología, etc.

Por las mismas razones tampoco ha llegado a imponerse el aprovechamiento del azufre del yeso por reducción microbiológica basada en que los cultivos del *Desulfovibrio genus* reducen el SO_4^{2-} a SH_2, que luego puede llevarse a azufre (*a*) ó a SO_4H_2 (*b*) como productos finales:

$$a)\ SH_2 + O_2 \longrightarrow S + H_2O.$$
$$b)\ SH_2 + O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O.$$
$$\vdots$$
$$SO_2 + O_2 + H_2O \longrightarrow SO_4H_2.$$

Un gran inconveniente es la lentitud de esta transformación —como en tantos procesos biológicos—, pues se necesitan diez días para llegar a una conversión del 68% del yeso. No se sabe que este método se haya industrializado.

EJERCICIOS

1. Construúyase un cuadro que contenga todos los conglomerantes ya tratados en el curso, con las siguientes cabeceras: tipo, denominación característica (aéreo o hidráulico), materias primas, temperatura de cocción, resistencias finales y precio por tonelada.
2. Justifíquese, con los elementos de juicio disponibles, por qué el yeso resulta a menos precio que el cemento portland.

BIBLIOGRAFÍA

ARREDONDO, F.: "Tratado sobre Materiales de Construcción". T. II. Public. del I. E. T. de la Construcción y del Cemento. Madrid, 1958.

ANON.: "Procedimiento I.C.I. para fabricar sulfato amónico a partir de yeso". *Ind. Eng. Chem*., 49 (2) 57A, 1947; "Azufre a partir de yeso". *Sulphur*, 71, pág. 23, jul-agosto, 1967.

9

SULFUROS METÁLICOS. LA PIRITA COMO MATERIA PRIMA QUÍMICO-INDUSTRIAL

Prof. Dr. ÁNGEL ROMERO GONZÁLEZ

9.1 Introducción
9.2 Sistemas de tratamiento
9.3 Tostación de pirita
9.4 Aprovechamiento de la ceniza
9.5 Aprovechamiento de los gases de tostación
9.6 Oxidación del SO_2 gas a SO_3 (SO_4H_2)
9.7 Fabricación del ácido sulfúrico
Ejercicios
Bibliografía

9.1 INTRODUCCIÓN

Los sulfuros metálicos, S_xMe, constituyen una materia prima de excepcional importancia, pues de los dos elementos que componen todo sulfuro, uno de ellos, el azufre, es punto de partida para la obtención del ácido sulfúrico, imprescindible en casi todas las ramas de la industria química, y cuya producción se suele considerar como índice de la potencia químico-industrial de un país. En cuanto al otro elemento constituyente, el metal, tiene, cualquiera que sea, interés metalúrgico. En la tabla 9.1 se indican los metales unidos al azufre en los sulfuros más abundantes, así como los contenidos de azufre de éstos.

Todos los sulfuros, *excepto el de hierro*, son materia prima *por el metal*, es decir, se consideran menas metálicas, mientras que el azufre es en tales casos producto secundario que no siempre es económico aprovechar, aunque normalmente hay que hacerlo para evitar contaminar el aire por los gases sulfurosos. En el caso del hierro el planteamiento del problema era distinto: El hierro es metal de valor relativo menor, por lo que las piritas y pirrotitas se han beneficiado *por el azufre* (por ello se valoran según el contenido en este elemento), y, si se aprovechaba el metal, era como subproducto. Así ha ocurrido hasta hace unas décadas, en que el descubrimiento de abundantes yacimientos de azufre, por un lado, y la disponibilidad creciente de azufre elemental procedente de las refinerías de petróleo y de la desulfuración del gas natural, por otro, unido a que el azufre elemental es, en principio, más económico que la pirita para fabricar SO_4H_2 —inmovilizaciones menores— han cambiado los términos del problema, ya que las piritas resisten con dificultad la competencia y, por recurso, su industria sólo podrá subsistir si logra aprovechar al máximo los valores metálicos contenidos en ellas.

Ya no es posible, pues, pensar en las piritas sólo como mena de azufre. Tienen que considerarse como *mena múltiple*: De azufre, de hierro, de cobre, de plomo, de cinc, de plata, de oro, etc., aprovechándola "integralmente", si es posible. De ahí la modificación que ha experimentado actualmente su industria y la importancia adquirida por las llamadas *piritas complejas*, que son aquellas a las que al S_2Fe acompañan cantidades significativas de SCu, SZn, SPb, etc., que producen mayores ingresos por tonelada de azufre movilizado de ellas.

España posee más de la mitad de las reservas de pirita férrica de todo el mundo —unos 400 millones de toneladas—, contando, además, con los importantes descubrimientos de piritas complejas en Sotiel (Huelva) y Aznalcóllar (Sevilla) y otros menores en cantidad de unos 100 millones de toneladas[1].

En menor proporción hay también minas de sulfuros en otras regiones: cinabrio, Almadén; galena, Jaén, Murcia y Almería; blenda, Santander y Murcia, etc.

En la práctica, pues, la pirita no es sólo la especie química S_2Fe: Acompañan a ésta, en proporciones variables, según los yacimientos, otros sulfuros, como los de cobre, cinc, plomo y arsénico, y en menores proporciones, a veces beneficiables,

[1] Dada la importancia de las reservas piríticas españolas se comprende que nuestra industria sea renuente a abandonarla como materia prima para ácido sulfúrico. La defensa del mineral frente al azufre elemental está en el precio, máxime si, como se indica en la tabla 9.3, se considera la *pirita flotada* que resulta de la recuperación previa de los valores metálicos no férreos contenidos en ella —sulfuros de cobre, de cinc y de plomo—. Para abaratar costes, vía de la economía de escala, la fabricación de sulfúrico está muy concentrada en la provincia de Huelva, próxima a la zona minera, y opera con unidades de gran capacidad.

Tabla 9.1 Sulfuros metálicos más importantes.

Metal	Fórmula	Denominación	%S
Fe	S_2Fe	Pirita	53,3
	SFe	Pirrotita	36,7
Zn	SZn	Blenda	32,9
Pb	SPb	Galena	13,4
Hg	SHg	Cinabrio	13,8
Cu	SCu_2	Calcosina	20,2
	SCu	Covellita	33,6
Cu, Fe	S_2CuFe	Calcopirita	34,9
	S_3Cu_3Fe	Bornita	28,1
As, Fe	SAsFe	Mispiquel	19,7

Tabla 9.2 Composición de las piritas y complejos ricos españoles más frecuentes.

Componente %	Piritas	Complejos
S	46-50	44-48
Fe	41-45	36-40
Cu	0,4-1,0	0,4-1,3
Zn	0,2-2,3	3,0-8,0
Pb	0,5-1,3	2,0-6,0
As	0,3-0,6	0,3-0,7
Co	50-500	50-100 g/toneladas
Se	40-100	15-30 g/toneladas
Au	0,5-4	0,2-0,3 g/toneladas
Ag	10-60	20-40 g/toneladas

cobalto, níquel, oro, plata, selenio, etc. Las composiciones usuales de las piritas y complejos españoles más abundantes se recogen en la tabla 9.2. La producción española de mineral es de unos 3 millones de toneladas/año. Se exportaba hasta hace poco casi la mitad; ahora, casi nada. La industria española elabora el mineral para producir, principalmente ácido sulfúrico, sulfato amónico, superfosfato de cal, ácido fosfórico, etc.

Por su contenido en cobre *las piritas* se denominan *ferrocobrizas* y *de hierro*, según que el porcentaje sea, respectivamente, mayor o menor del 0,75%. Las que tienen más del 1,5% constituyen *calcopiritas* o variedades complejas, localizadas en general en las zonas altas de los criaderos de pirita, y se benefician directamente para extraer el cobre. *Las piritas complejas* son las que contienen más de un 6% de Cu + Pb + Zn.

También, por su importancia en cuanto al valor siderúrgico de las cenizas de tostación, resulta interesante distinguir entre piritas ricas en arsénico y piritas pobres o sin arsénico. Precisamente este elemento es el principal factor de caracterización de los minerales de la península Ibérica frente a los de las restantes minas europeas, cuyos contenidos de arsénico son mucho más bajos.

9.2 SISTEMAS DE TRATAMIENTO

La problemática posición que hoy ocupa la pirita obliga a un replanteamiento radical de su tratamiento que permita el beneficio del azufre —como SO_2 y SO_4H_2—, el de los metales acompañantes no férreos y el del hierro, como Fe_2O_3, apto para siderurgia, lo que significa llegar a un óxido de hierro prácticamente exento de As, Cu, Zn y Pb, que serían perjudiciales en la fundición de hierro.

Si la pirita no tuviera más que S y Fe, por tostación:

$$S_2Fe + O_2 \longrightarrow SO_2 + Fe_2O_3$$

se llegaría fácilmente a un resultado práctico. Pero, como no es así, la técnica a seguir se complica y se ramifica en una casuística muy difusa según los contenidos de impurezas (?) metálicas no férreas y de arsénico y según los métodos seguidos en la tostación.

Una tendencia se centra en aplicar al mineral molido la *técnica de flotación*, con la que se obtiene un valioso concentrado metálico (sulfuros de Cu, Zn y Pb) y una "pirita flotada" muy pobre en esos metales, cuya tostación da SO_2 —luego SO_4H_2— más unas "cenizas". Pero, normalmente, estas cenizas contienen todavía metales no férreos en una proporción tal que no compensa económicamente su separación del Fe_2O_3 residual, por lo que éste no es aprovechable en siderurgia. Los minerales de otro origen (los finlandeses, por ejemplo) permiten seguir esta línea de trabajo, con buen resultado, pues la pirita flotada no tiene As ni retiene metales no férreos.

En el caso español, cabría conformarse con tostar los concentrados metálicos para obtener ácido sulfúrico y metales, y abandonar la pirita flotada o tostarla para aprovechar los gases sulfurosos y abandonar sólo (!) el 70% de la misma como mineral de hierro inservible..., hasta que se encuentre un procedimiento económico de aprovecharlo.

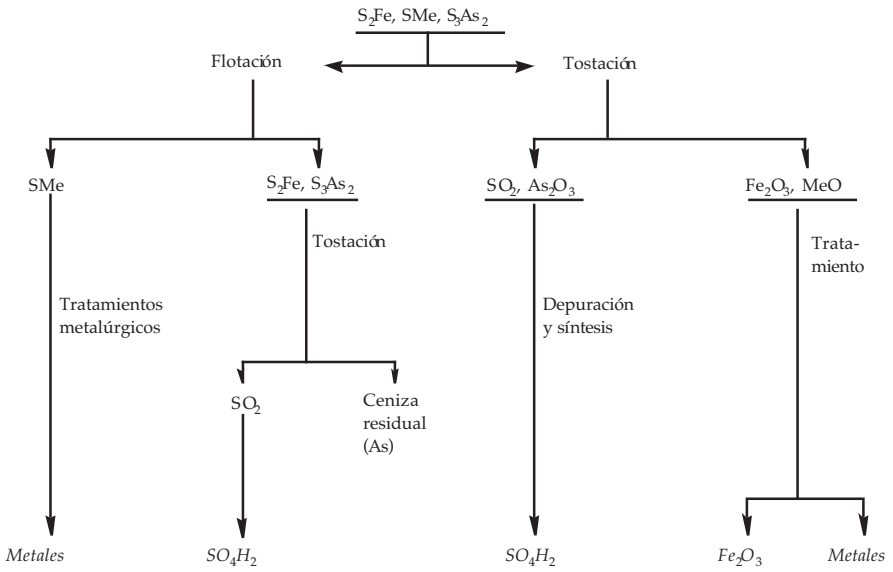
Otra tendencia consiste en *tostar directamente los minerales* de suficiente riqueza en metales no férreos, aprovechar así el S como gas sulfuroso —que debe llevarse el As para que no perjudique a las cenizas— y tratar las cenizas para recuperar sus valores metálicos —Cu, Zn, Pb, etc.—, con producción de Fe_2O_3 de pureza siderúrgica. En el esquema de la tabla 9.3 se resume lo dicho.

No se entrará aquí a estudiar la flotación, pues es una operación general de la que se ocupan otras disciplinas quimicotécnicas. En cuanto a los tratamientos de las cenizas, después se expondrán algunas ideas generales. En este capítulo se tratará con predilección el aspecto químico-industrial del problema, que se centra en el estudio de la tostación y producción subsiguiente de ácido sulfúrico.

9.3 TOSTACIÓN DE PIRITA

Como ha podido apreciarse, la tostación es obligada en el beneficio de piritas, pues la flotación implica posterior tostación. Por eso, en lo que sigue se estudia con algún detalle este proceso donde confluyen las industrias química y metalúrgica.

Tabla 9.3 Esquema de aprovechamiento de minerales piríticos (Me = metales no férreos).



9.3.1 Teoría de la tostación

En conjunto, la tostación ordinaria de piritas conduce a la obtención de SO_2 gaseoso, cenizas de óxido de hierro y una importante cantidad de calor:

$$S_2Fe + \frac{11}{4}\ O_2 = 2\ SO_2 + \frac{1}{2}\ Fe_2O_3 + 1680\ \text{kcal/kg}\ S_2Fe$$

La tostación, sin embargo, sucede por etapas y es mucho más complicada.

Sea un gránulo de pirita en contacto con una corriente de gases calientes y oxidantes: A medida que el gránulo se calienta, pierde primero su humedad, 100-110 °C, y al alcanzarse el punto de ingnición —hacia los 415 °C— se inicia la vaporización y subsiguiente combustión de un átomo de azufre —"azufre lábil"—, elevándose bruscamente la temperatura. En efecto, de las dos reacciones sucesivas de esta primera etapa

$$S_2Fe = \frac{1}{2}\ S_2 + SFe - 33{,}5\ \text{kcal}$$
$$\frac{1}{2}\ S_2 + O_2 = SO_2 \qquad + 86{,}5\ \text{kcal}$$

el carácter exotérmico de la segunda compensa y supera el necesario en la primera, con lo que al elevarse la temperatura se incrementa el desprendimiento de más vapor de azufre. Mientras queda azufre lábil, pues, envolverá al gránulo e *impedirá la oxidación del sulfuro ferroso* resultante de la destilación.

Los dos átomos de azufre que constituyen la especie química pirita, S_2Fe, son equivalentes, sin diferencias entre sí, formando con el de hierro una red cristalina cúbica de carácter metálico, (Fe)—(S-S). Al calentar el cristal, la malla se modifica y aparece otra estructura que en el límite es del tipo troilita, (SFe), en la cual los átomos de azufre y hierro están en la misma proporción, expulsándose en forma de vapor el azufre sobrante. Este es el llamado *azufre lábil*.

Una vez consumido el azufre lábil se inicia la oxidación del residuo pirrotítico, dependiendo los productos resultantes de la temperatura y de la proporción de aire o presión parcial del oxígeno. Las reacciones químicas que tienen lugar son extraordinariamente complejas y se pueden clasificar en reacciones conducentes a la *formación de sulfatos* y en reacciones conducentes a la *formación de óxidos*. Sin embargo, se prescinde en general de las primeras debido a que la tostación industrial se suele conducir hacia la obtención de óxidos; no obstante, el producto primario de la tos-tación es el sulfato y sólo si la temperatura es elevada, por descomposición del sulfato se llega al óxido, y no al revés. De las reacciones químicas implicadas en la oxidación:

$$SFe + O_2 \longrightarrow SO_4Fe$$
$$SO_4Fe \rightleftharpoons FeO + SO_3$$
$$FeO + O_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4$$
$$Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons Fe_2O_3$$
$$SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + O_2$$
$$SO_3 + Fe_2O_3 \rightleftharpoons (SO_4)_3Fe_2$$

ocurre que a alta temperatura y con exceso de oxígeno los cuatro primeros equilibrios están muy desplazados hacia la derecha, por lo que el resutado final será SO_2 y Fe_2O_3, de acuerdo con la ecuación global

$$SFe + \frac{7}{4}\ O_2 = SO_2 + \frac{1}{2}\ Fe_2O_3 + 148{,}0\ \text{kcal.}$$

A menores temperaturas en cambio, 500-600 °C, los equilibrios anteriores están desplazados a la izquierda, mientras que el último lo está hacia la derecha, tendiéndose a la formación de sulfatos más o menos básicos.

Todos estos procesos están regidos por la reacción en fase gaseosa, catalizada además por el Fe_2O_3 en polvo,

$$SO_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \rightleftharpoons SO_3 + 23{,}7\ \text{kcal.}$$

cuya constante de equilibrio con respecto a la formación del trióxido de azufre,

$$k_p = p_{SO_3}/(p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5})$$

resulta favorecida al disminuir la temperatura, como cabía esperar por el carácter exotérmico de la reacción.

Ordenando los términos de la expresión anterior en la forma

$$p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} = p_{SO_3}(1/k_p) = \text{“producto sulfatante“}$$

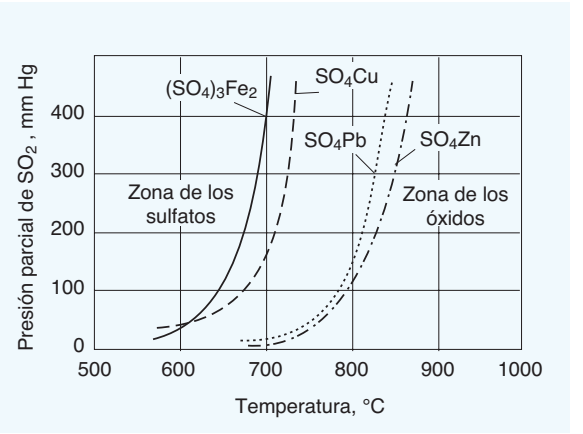


Figura 9.1 Tensiones de descomposición de algunos sulfatos frente a la temperatura.

se tiene en definitiva que, partiendo del sulfato inicialmente formado, si al aumentar la temperatura las concentraciones gaseosas reinantes son tales que el primer miembro es inferior al segundo, entonces el sulfato pasa a óxido y éste será el producto final. En caso contrario, el producto final tiende a ser el sulfato.

Análogas transformaciones sufren los restantes sulfuros metálicos de la pirita. Refiriéndonos a los más importantes, cobre y cinc:

$$SCu + O_2 \longrightarrow SO_4Cu \rightleftharpoons CuO + SO_3$$

$$SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + O_2$$

$$SZn + O_2 \longrightarrow SO_4Zn \rightleftharpoons ZnO + SO_3$$

pero, igual que antes para el hierro, *cada uno* de los sulfatos metálicos *se descompone a una temperatura determinada*, de acuerdo con la composición de la fase gaseosa reinante. La consecuencia es la posibilidad de regular la tostación de manera que unos sulfatos resulten estables y otros se descompongan dando lugar al óxido. Esto se aprecia en la figura 9.1, en que se han representado las curvas experimentales de formación-descomposición de los sulfatos que aquí interesan. A la derecha de cada curva se encuentra la zona en que predomina el óxido y a la izquierda la del sulfato. Por tanto, si se opera entre las curvas correspondientes al hierro y al cobre, aquél estará en las cenizas como óxido y éste —y todos los demás, Zn y Pb— como sulfatos. Se consigue así una *tostación selectiva* por la que los metales no férreos pueden quedar en una forma química fácil de separar del óxido férrico y así conseguir el doble efecto de recuperar por lixiviación los metales no férreos y producir una ceniza ferruginosa aceptable por los siderúrgicos.

La química de la tostación es aún más compleja, pues a temperaturas superiores a unos 650 °C los óxidos metálicos (Cu, Zn, Pb) reaccionan con el óxido de hierro y dan ferritos, que son insolubles y difíciles de separar de las cenizas, con el consiguiente perjuicio siderúrgico.

Tabla 9.4 Clasificación de los hornos de tostación según la forma del contacto sólido-gas.

Contacto		Tipo de horno	% SO_2 en los gases	Volumen de horno necesario para quemar 1 tonelada de mineral/día.
Forma	**Calidad**			
Los gases *lamen* la carga del mineral.	*Mala*, porque el sólido no puede ser muy fino. Turbulencia nula.	Mecánicos (o pisos)	7-8	3,7
Los gases *pasan a través* de un lecho estático de mineral.	*Mala*, por lo mismo de antes, y tanto peor cuanto más avanza la tostación.	Cinta de sintetización De cuba	7-8	-
El mineral pulverizado *cae* en el seno del gas, que a su vez se desplaza en contracorriente.	*Buena*, poca turbulencia.	Rotatorio "Flash"	8-10 12-14	4
Los sólidos y gases forman un *lecho de turbulencia o fluidización*.	*Muy buena*, gran turbulencia.	De fluidización	14-15	0,2

9.3.2 Práctica de la tostación. Hornos

El resultado global de la tostación se puede expresar por:

$$\underset{1\ \text{mol} = 120\ \text{kg}}{S_2Fe} + \underset{\text{aire}}{2{,}75\ O_2 + 10{,}35\ N_2} \longrightarrow \underset{\text{gases de tostación}}{2\ SO_2 + 10{,}35\ N_2} + \underset{\text{cenizas}}{0{,}5\ Fe_2O_3} + \underset{\text{calor}}{2 \cdot 10^5\ \text{kcal}}$$

Por ello, los aparatos en los que se efectúa la tostación, los hornos, han de estar especialmente diseñados para lograr lo mejor posible el *triple efecto* de obtener *gases*, obtener *cenizas* y hacer posible la recuperación del *calor* de tostación.

El diseño de los hornos viene determinado por el hecho de que la reacción de tostación es heterogénea, estando muy influida su velocidad por *el tamaño de grano de la pirita*. Dicha velocidad determina el tamaño del aparato. Otro factor que influye en el diseño es la *presencia de impurezas en el mineral*, especialmente arsénico, que debe eliminarse con los gases para no hacer imposible la aplicación siderúrgica de la ceniza obtenida.

La tabla 9.4 recoge los tipos de hornos de tostación de piritas clasificados según la forma en que se efectúe el contacto del sólido con el gas.

Esta tabla contiene los elementos esenciales para la descripción funcional de los distintos tipos de hornos, la que puede complementarse con los esquemas de las figuras 9.2, 9.3, 9.4 y 9.5.

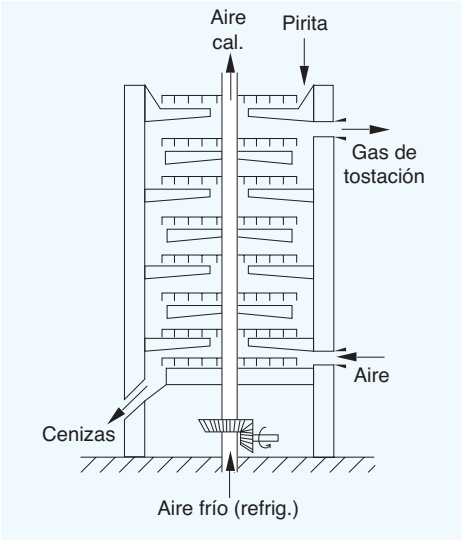


Figura 9.2 Horno mecánico (de pisos).

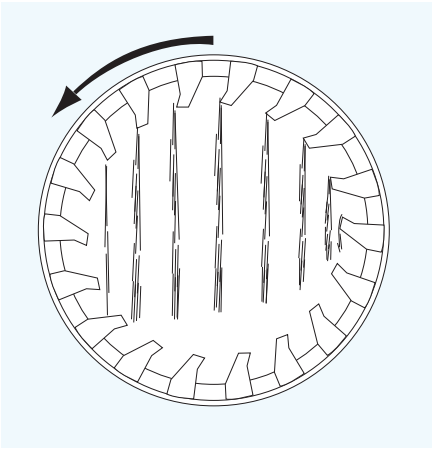


Figura 9.3 Sección transversal de un horno rotatorio en funcionamiento.

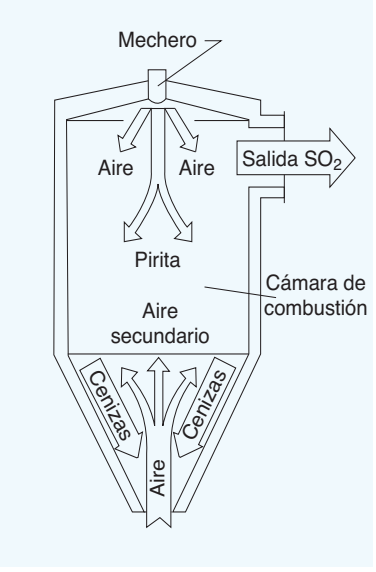


Figura 9.4 Horno "flash" para tostar pirita flotada.

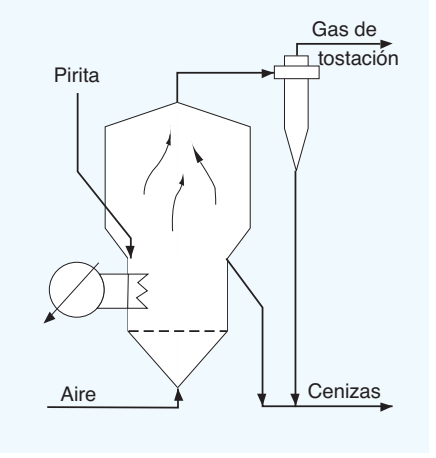


Figura 9.5 Horno de tostación fluidizada (turbulenta).

Los hornos *mecánicos* y los *rotatorios* pueden tratar todo tipo de mineral, es decir, cualquier tamaño inferior a 10-12 mm procedente de la molturación normal de pirita, sin importar si tiene o no arsénico porque la circulación en contracorriente de sólidos y gases permite la destilación del arsénico (S_3As_2) que sale arrastrado con los gases y deja la ceniza incontaminada y en condiciones de recibir el tratamiento presiderúr-

gico. Ambos tipos de horno son de baja productividad, incompatible con la tendencia actual a la economía de escala. Por eso han dejado de utilizarse.

Los *hornos "flash"* o relámpago están especialmente diseñados para piritas muy pulverizadas, como son las que previamente han sido flotadas para separarlas del Cu y el Zn contenido. El tamaño de grano tan fino que exige la flotación provoca temperaturas muy altas en la tostación que hacen que el grano se vidrie y quede impermeabilizado para las lejías que se usan en el tratamiento presiderúrgico. Sin embargo, la alta temperatura beneficia la recuperación del calor de los gases. Las cenizas conservan el arsénico inicial de la pirita.

Los *hornos de fluidización* pueden tratar tamaños de grano muy amplios, aunque en cada caso contiene cierta limitación granulométrica, es decir, o casi todos gruesos o casi todos finos. Permiten buena recuperación del calor, pero retienen el arsénico en la ceniza, salvo que se adopten precauciones especiales.

Una de estas precauciones es la que propuso el I.N.I. ("Piritas Españolas"), consistente en dividir verticalmente en dos el espacio de reacción de manera que en el primero se queme sólo el azufre lábil del mineral y en el segundo se complete la tostación. De esta manera se impide el contacto del S_3As_2 que destila de la pirita recién alimentada con el Fe_2O_3 y, con ello, la formación de AsO_4Fe, que es la forma estable del arsénico en la ceniza. Con el arsénico escapa también el plomo —sulfuro de plomo— contenido en la pirita.

Estos *hornos de doble etapa* se prestan bien a crear las condicones sulfatantes en la segunda etapa —recirculando gases de tostación por ella— con lo que se consigue el "producto sulfatante" necesario para la recuperación como sulfatos solubles del Cu y del Zn.

En todos los casos, y especialmente en los hornos que trabajan producto pulverulento, los gases suelen *despolvarse* (ciclones, electrofiltros), *enfriarse* (para aprovechar su calor sensible) y *lavarse* con disolución de SO_4H_2 para retener los compuestos arsenicales (As_2O_3).

9.4 APROVECHAMIENTO DE LA CENIZA

Los límites máximos de impurificación que señalan los siderúrgicos para aceptar la ceniza de pirita en los altos hornos son cada vez más estrictos. Actualmente son válidos éstos: As + P < 0,06; Cu < 0,04; Zn < 0,15, en tantos por ciento. Las cenizas de las piritas ibéricas no cumplen estas condiciones. Para acondicionarlas hay un método muy clásico, practicado en España, Portugal y Alemania, por el que se mezclan con ClNa y algo de pirita y se retuestan a baja temperatura —retostación cloruro-rante— para solubilizar los metales no férreos. Las cenizas retostadas se lavan con SO_4H_2 al 5% que disuelve los óxidos de Cu y de Zn como sulfatos y queda la parte férrica en forma de "mineral púrpura" apto para el lecho de fusión del alto horno *si la ceniza de partida no tenía* As (que no es capaz de eliminar la retostación) y previa aglomeración (sinterización, pelletización) para que la carga del alto horno tenga la necesaria permeabilidad. La presencia de plomo obliga a operar con estas cenizas en el alto horno de manera singular.

"Piritas Españolas" propuso la lixiviación de las cenizas con lejías nítrico-cloruradas, de mayor poder disolvente para los metales y aún para el arsénico que las sulfúricas. El plomo también se elimina por este método.

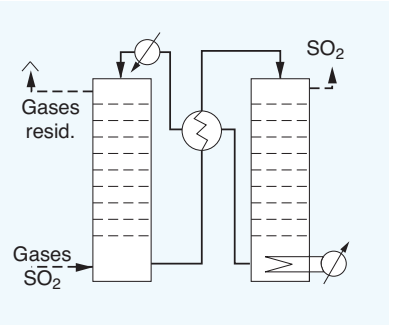


Figura 9.6 Concentración de gases sulfurosos, por absorción-desorción.

Las lejías se cementan con Fe (chatarra) para precipitar el cobre metálico y con él el Au y la Ag que en pequeña proporción lleva la pirita. Quedan en disolución Zn^{2+}, Cu^{2+} y otros metales en menor proporción, que se aprovechan por precipitación, cambio de ion y otros métodos.

Existen patentados otros métodos que limpian las cenizas impregnadas con metales, tratándolas a alta temperatura con gases oxigenados clorados. Se forman los cloruros de Zn, Pb y Cu, que destilan y se recogen fuera del horno, mientras en éste queda el hierro como óxido, pues a la temperatura de operación (700-900 °C), aquellos metales presentan cloruros volátiles y estables, mientras que el cloruro de hierro se descompone:

$$Cl_3Fe \xrightarrow{O_2} Fe_2O_3 + Cl_2$$

Se ha descrito también un método japonés (KOWA SEIKO) que humecta la ceniza con disolución de Cl_2Ca, *pelletiza* la mezcla y luego, al cocerla para endurecer los "pellets" —son bolas de 1 cm de diámetro que se comportan bien como alimento del alto horno— los cloruros metálicos no férricos se volatilizan y recogen separadamente.

En pequeña proporción —relativamente— las cenizas que no valen siderúrgicamente se utilizan para dosificar crudos de cemento, para preparar sulfato férrico y para obtener pigmentos antioxidantes.

9.5 APROVECHAMIENTO DE LOS GASES DE TOSTACIÓN

La mayor parte de los gases sulfurosos se destina a la fabricación de ácido sulfúrico. Una fracción relativamente pequeña se dedica a la obtención de azufre, sulfitos, hidrosulfitos, etc. Se tratarán seguidamente estas aplicaciones menores y luego, en el apartado 9.7, la transformación del SO_2 en SO_4H_2.

9.5.1 Concentración de los gases sulfurosos

Esta concentración puede practicarse a veces, por ejemplo, para obtener azufre elemental. De todos los métodos que podrían aplicarse para la concentración, sólo la absorción-desorción resulta económica.

La figura 9.6 ilustra el procedimiento. Como absorbentes se pueden utilizar varias sustancias: agua, dimetilanilina, xilidina, etc. El SO_2 concentrado se utiliza *in situ* o se seca y licúa por compresión para expedirlo en botellas de acero, análogamente al cloro (capítulo 5).

El SO_2 se emplea *directamente* como agente de blanqueo (industria textil), como desinfectante, como disolvente en la industria petrolífera, para sulfitar los mostos de uva y los líquidos de extracción del azúcar de remolacha y de caña, etc.

9.5.2 Obtención de azufre por reducción del SO_2

La reducción exige SO_2 concentrado y se practica con gases reductores (CH_4) o con coque. Este último se emplea en España (R. C. Asturiana de minas. Hinojedo, Santander) a partir de gases sulfurosos de tostación de blendas: La reacción principal:

$$SO_2 + C \longrightarrow 0{,}5\ S_2 + CO_2$$

va acompañada de la formación de productos secundarios SCO, S_2C, SH_2, que bajan mucho el rendimiento. De los gases resultantes se recupera el calor y se precipita el azufre elemental por enfriamiento y filtración Cottrell.

El azufre elemental tiene importantes aplicaciones, por ejemplo: industria del caucho (vulcanizante), industrias agrícolas (insecticida), para preparar S_2C, que es un disolvente de gran aplicación (para la extracción de grasas).

En América (Méjico, Estados Unidos) hay importantísimos yacimentos de azufre elemental que puede extraerse económicamente (método Frasch) y competir incluso en Europa con la pirita para fabricar SO_2 y ácido sulfúrico. La baratura del azufre nativo y la del residual procedente del petróleo y del gas natural hace poco atractiva la obtención de azufre por reducción del SO_2, en todo caso. Únicamente donde se trate del SO_2 residual no apto —por baja concentración, por ejemplo—, para obtener sulfúrico, podría estar justificada dicha transformación, si la necesaria concentración previa del SO_2 no la hace prohibitiva.

9.5.3 Obtención de sulfitos

Los más utilizados son el de sodio y el de calcio. El primero se obtiene haciendo reaccionar la corriente de gases sulfurosos con disolución de CO_3Na_2, en columna:

$$2\ SO_2 + CO_3Na_2 + H_2O \longrightarrow 2\ SO_3HNa + CO_2$$

Al evaporar el bisulfito pasa a pirosulfito:

$$2\ SO_3HNa \longrightarrow S_2O_5Na_2 + H_2O$$

pero si se satura previamente con CO_3Na_2 se obtiene el sulfito:

$$2\ SO_3HNa + CO_3Na_2 \longrightarrow 2\ SO_3Na_2 + CO_2 + H_2O$$

Estos productos se utilizan por su capacidad reductora en las industrias textil, papelera, del caucho, fotográfica, antisépticos, etc.

El bisulfito cálcico tiene especial interés por su aplicación en la industria papelera para separar la celulosa y la lignina de la madera, por disolución de esta última. La lejía necesaria se prepara *in situ* haciendo pasar los gases de tostación a través de unas columnas (torres Jenssen) cargadas con CO_3Ca y regadas con H_2O,

$$2\,SO_2 + CO_3Ca + H_2O \longrightarrow (SO_3H)_2Ca + CO_2$$

La lejía que descarga la torre se emplea directamente en los cocedores de madera.

9.5.4 Obtención de hidrosulfitos o ditionitos

Interesan especialmente a las industrias textil, de conservación de frutos y otras por su fuerte carácter reductor. Las sales de sodio y cinc son estables si están anhidras; el aire y la humedad las descomponen, pero se estabilizan con formaldehído. La sal sódica se prepara así:

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow SO_3H_2 \xrightarrow{+\ Zn} S_2O_4Zn\ \text{(hidrosulfito)}$$

$$\downarrow\ +\ CO_3Na_2$$

$$SO_3HNa \cdot CH_2O + SO_2HNa \cdot CH_2O \underset{\text{(estabilización)}}{\overset{+\ CH_2O + H_2O}{\longleftrightarrow}} S_2O_4Na_2$$

El formaldehído-sulfoxilato (“rongalita”) se separa del formaldehído-bisulfito por cristalización fraccionada.

9.5.5 Cloruros de sulfurilo y de tionilo

Se preparan por síntesis a partir del SO_2:

$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow Cl_2SO_2$$
$$SO_2 + Cl_2 + CO \longrightarrow Cl_2SO + CO_2$$

Se utilizan como agentes de cloración en síntesis orgánicas, para obtener cloruros de ácidos de anhídridos, por las industrias farmacéutica y de colorantes, principalmente.

9.5.6 Aprovechamiento directo del SO_2 diluido, como sulfato amónico

El método llamado “Katasulf”, alemán, consigue este importante paso absorbiendo en torre de relleno el SO_2 con disolución acuosa de NH_3:

$$2\,SO_2 + 3\,NH_3 + 2\,H_2O \longrightarrow SO_3HNH_4 + SO_3(NH_4)_2$$

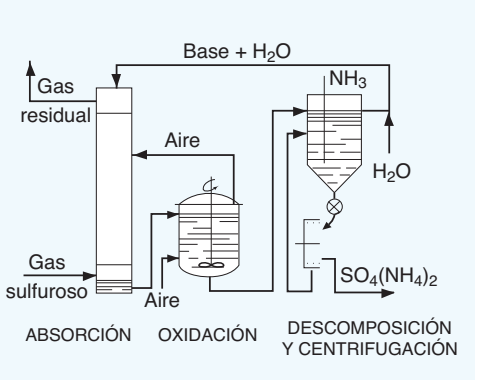


Figura 9.7 Procedimiento de Piritas Españolas para fabricar $SO_4(NH_4)_2$ a partir de SO_2 diluido.

el líquido se lleva a un autoclave donde a 10 atm (180 °C) se descompone:

$$2\,SO_3HNH_4 + SO_3(NH_4)_2 \longrightarrow 2\,SO_4(NH_4)_2 + S + H_2O$$

Por último, se filtra el azufre precipitado (subproducto) y se cristaliza la disolución de sulfato amónico (principal) por evaporación . El inconveniente de este procedimiento, tan atractivo a primera vista, es que si el SO_2 es muy diluido se producen pérdidas de NH_3, y que el sulfato obtenido ha sido objetado como fertilizante porque contiene tionatos (por reacción del S con el sulfito y bisulfito) que son nocivos para las plantas.

Piritas Españolas ideó un método basado en absorber el SO_2 con base (B) de tipo piridínico (del alquitrán de hulla), oxidar con aire el bisulfito de bases para transformarlo en sulfato de bases, y descomponer éste con NH_3:

$$SO_2 + B + H_2O \longrightarrow SO_3H_2 \cdot B$$
$$SO_3H_2 \cdot B + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow SO_4H_2 \cdot B$$
$$SO_4H_2 \cdot B + 2\,NH_3 \longrightarrow SO_4(NH_4)_2 + B$$

La base vuelve al ciclo de absorción y el sulfato amónico se separa cristalizado y útil para fertilizantes. (Véase figura 9.7.)

En un perfeccionamiento posterior, Piritas Españolas ha mejorado el procedimiento para hacerlo apto para gases tan diluidos en SO_2 como los gases de chimenea (0,2% de SO_2), que son un problema sanitario de contaminación del aire al intensificarse la concentración industrial. Piritas Españolas propuso tratar estos gases con *resinas* piridínicas (polivinil-piridina), con lo que son posibles las mismas reacciones antes citadas, pero sin que haya pérdida alguna de disolvente con los gases residuales, ya que la resina tiene una presión de vapor prácticamente nula.

9.6 OXIDACIÓN DEL SO_2 GAS A SO_3 (SO_4H_2)

La obtención industrial de SO_4H_2 implica la oxidación del SO_2 a SO_3 y posterior hidratación de éste. Así se obtiene casi la totalidad del sulfúrico producido en el mundo, que se acerca en estos años a 150 millones de toneladas/año. La producción española es de 3,2 millones de toneladas, y parece estabilizada.

El ácido sulfúrico se dedica a la fabricación de *fertilizantes* —ácido fosfórico, superfosfatos, sulfato amónico, sulfonitrato amónico— *sulfatos varios*, ácidos *clorhídrico* y *fluorhídrico*, *pigmentos*, *explosivos*, *rayón*, así como para el *decapado de metales*, en las *industrias petroleoquímicas*, etc. Son muchas las industrias químicas en las que interviene el ácido sulfúrico, directa o indirectamente.

Esta industria vende también, separadamente, SO_2 licuado en botellas.

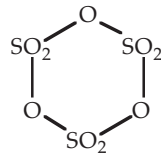
Por su parte, el SO_3 ha adquirido aplicaciones propias en el campo de la síntesis orgánica, pues permite la sulfonación:

$$R \cdot H + SO_3 \longrightarrow R \cdot SO_3H$$

sin que se forme H_2O, con la consiguiente economía del agente sulfonante, sin tener que neutralizar al final y sin necesidad de regenerar el ácido diluido.

Se utiliza el SO_3 líquido ("sulfan") adicionado de un estabilizante para evitar su polimerización.

El SO_3 líquido cristaliza en prismas (variedad γ, p. f. = 16,8 °C) cuando está anhidro:



pero en presencia de humedad se polimeriza en cadenas lineales (variedad β, p. f. = 32,5 °C):

$$HO—SO_2—O—SO_2 \cdots O—SO_2—OH$$

que por unión entre ellas se produce una estructura laminar que es la variedad α de p. f. = 62,3 °C.

9.7 FABRICACIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO

La oxidación catalítica puede realizarse según dos direcciones:

Catálisis homogénea, que se efectúa por óxidos de nitrógeno y constituye el antiguo método de cámaras de plomo o el más perfeccionado de torres. Se obtienen ácidos hasta 80% SO_4H_2, siendo necesaria una concentración posterior para lograr mayores riquezas. Estos métodos están hoy en desuso, como después se explicará.

Catálisis heterogénea, en presencia de platino o de óxidos metálicos, característica de los modernos métodos de contacto, capaces de dar directamente ácidos concentrados y ácidos fumantes u óleum.

Los distintos ácidos sulfúricos que existen en el mercado corresponden a concentraciones próximas a los puntos mínimos de la temperatura de congelación (Fig. 9.8), sobre todo para el óleum, que, como puede apreciarse, es capaz de solidifcar

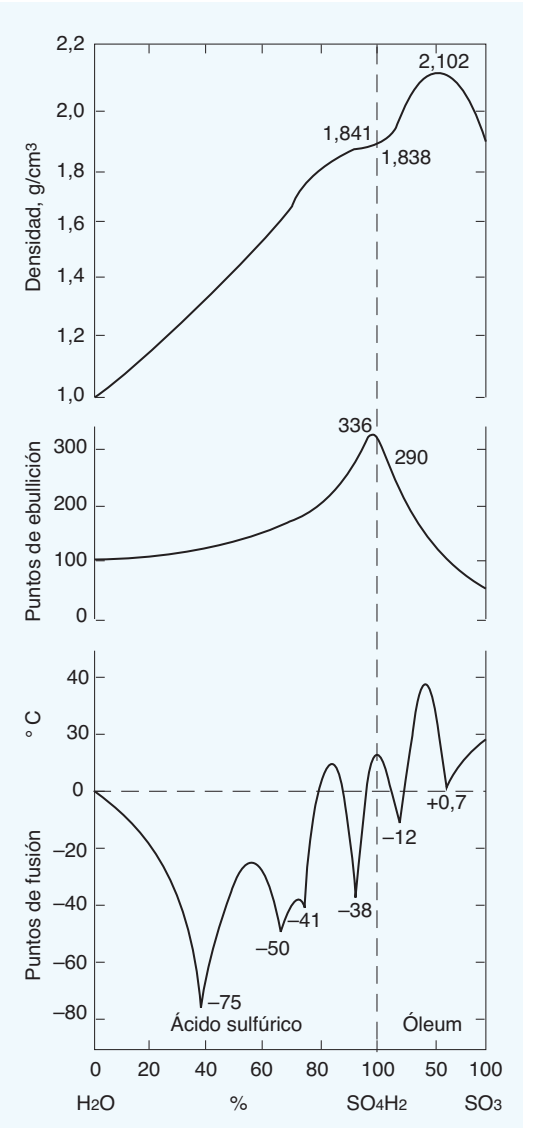


Figura 9.8 Algunas características de los ácidos sulfúricos.

fácilmente. Se identifican los ácidos sulfúricos por el contenido en SO_4H_2 y por la densidad (expresada en valor absoluto o en grados Baumé, pero sólo hasta el 97% SO_4H_2, a partir del cual la densidad no es proporcional a la concentración, figura 9.8), y el óleum por el SO_3 libre. También se suelen denominar según su procedencia (tabla 9.5).

Tabla 9.5 Denominación y concentraciones de los distintos ácidos sulfúricos comerciales.

Denominación	SO_4H_2 Porcentaje	°Bé, aprox.	SO_3 libre Porcentaje	SO_3 total Porcentaje
Ácido de cámaras	65	52	-	53,1
Ácido de Glover (torres)	80	60	-	65,4
Ácidos concentrados	93/98	66	-	76/80
Óleum: 20%	104,5	-	20	85,4
Óleum: 65%	114,6	-	65	93,6

Al ácido sulfúrico 100% se le suele llamar monohidrato (m.h.), y no se puede obtener por destilación, pues el sistema SO_4H_2—H_2O forma un azeótropo (figura 9.8) para una composición de 98,5% SO_4H_2, cuyo p. e. = 336 °C, mientras que el del monohidrato es de 290 °C.

9.7.1 Técnica del método de contacto

Consta de dos fases perfectamente definidas: oxidación catalítica del SO_2 e hidratación del SO_3, cuya realización industrial se lleva a cabo en las etapas siguientes: 1) Depuración de los gases; 2) Catálisis; 3) Absorción del SO_3.

9.7.1.1 Depuración de los gases

Es particularmente necesaria cuando los gases sulfurosos proceden de tostación de piritas, y tiene por objeto eliminar aquellos componentes que resultan perjudiciales para el catalizador: el polvo, el As_2O_3 (difícil de eliminar porque forma niebla en los gases) y la humedad (corrosión, formación de nieblas de SO_4H_2 y dilución del ácido concentrado en el que se absorbe el SO_3). Para la depuración, primero se pasan los gases por ciclones, luego se lavan con lluvia de ácido de 94-98% y por fin se precipitan las nieblas de SO_4H_2 y As_2O_3 en electrofiltros. En la columna de secado se puede inyectar también aire para diluir los gases sulfurosos a la concentración adecuada para la catálisis. En el caso de piritas, la composición media es de 7-8% de SO_2 y 10-11% de O_2.

9.7.1.2 Catálisis

La síntesis del trióxido de azufre es fuertemente exotérmica y tienen lugar con disminución de volumen:

$$SO_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \rightleftharpoons SO_3 + 22{,}6\ \text{kcal}$$

Por tanto, el equilibrio se desplaza hacia la formación de SO_3 (hacia la derecha), al disminuir la temperatura, al ser mayor la presión y al aumentar la concentración de los reactantes. Pero ocurre que la composición de los gases viene impuesta por la tostación y lo único que cabe para desplazar favorablemente el equilibrio es utilizar exceso de oxígeno. En cuanto a la presión, no es económicamente viable por tratarse de grandes volúmenes de gases corrosivos. Resulta, pues, que la temperatura es la variable de mayor importancia, cuya influencia sobre la constante de equilibrio

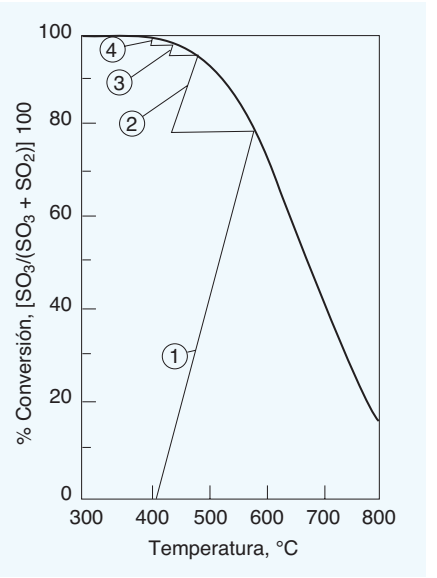


Figura 9.9 Equilibrio de conversión del SO_2 frente a la temperatura.

$$k_p = p_{SO_3}/(p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5})$$

viene dada por

$$\log k_p = (5186,5/T) + 0,611 \log T - 6,7497$$

que una vez resuelta para unos gases determinados, se obtienen curvas como las de la figura 9.9, en la que se ha representado el equilibrio de transformación o conversión del SO_2 a SO_3 en función de la temperatura. Puede apreciarse cómo baja la conversión al aumentar la temperatura. Sin embargo, a bajas temperaturas la velocidad de la reacción es lenta, por lo que se hace preciso el empleo de catalizadores, que serán tanto mejores cuanto menor sea su temperatura de trabajo. En la práctica, la temperatura óptima de trabajo supone un compromiso entre estos dos efectos contrapuestos: la velocidad de reacción y el equilibrio.

Los catalizadores encontrados hasta ahora exigen una temperatura superior a los 400 °C para que la velocidad de reacción sea apreciable. Al mismo tiempo, para que fuera mayor el rendimiento interesaría eliminar el calor desprendido durante la oxidación, es decir, que la transformación fuera isotérmica, con lo que la representación gráfica de la catálisis en la figura 9.9 sería una recta vertical que partiría del eje de las abscisas a la temperatura de trabajo. Sin embargo, dadas las dificultades que presenta eliminar de la masa catalítica el calor de reacción, en la práctica industrial se opera en régimen aproximadamente adiabático (tiempos de contacto pequeños) y en varias etapas, enfriando los gases al pasar de una a otra, como se indica gráficamente en la

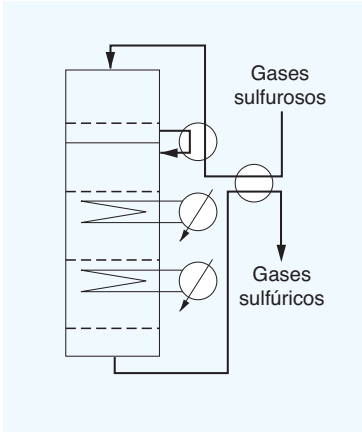


Figura 9.10 Esquema del funcionamiento del convertidor de SO_2 a SO_3.

misma figura para un ciclo de cuatro etapas. En la primera, la temperatura es alta, con lo que la conversión es rápida, pero poco completa; en las siguientes, se completa la transformación a menor temperatura (más lentamente). El convertidor en este caso podría ser el de la figura 9.10, en la que también se ha representado el sistema de aprovechamiento calorífico entre los gases de conversión calientes y los gases sulfurosos fríos.

El primer catalizador, utilizado hasta los años cuarenta, fue el platino, dispuesto sobre un soporte de amianto, gel de sílice o sulfato magnésico. Por su elevado precio el platino se ha ido sustituyendo por el pentóxido de vanadio, V_2O_5, sobre soportes de kieselgur, gel de sílice, zeolitas, etc., que se aglomeran en forma de "pellets" junto con sales de potasio que hacen de promotores.

No es bien conocido el mecanismo de la catálisis, admitiéndose que el platino actúa por adsorción e incrementa la concentración superficial de los reactantes, con lo que se alcanza el equilibrio con mayor rapidez. En cambio, los óxidos de vanadio, hierro y otros metales con varios grados de oxidación, forman compuestos intermedios y lábiles (sulfatos) con los gases de la síntesis.

Hoy se montan convertidores con capacidades de producción de más de 1000 toneladas/día de SO_4H_2 m.h. (convertidor Chemico). Los rendimientos de conversión superan el 98%. Bayer consigue con el "doble contacto" un 99,7%.

9.7.1.3 Absorción

El trióxido de azufre se combina violentamente con el agua con fuerte desprendimiento de calor,

$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2 + 37{,}3 \text{ kcal}$$

pero la reacción es lenta y, además, se forman nieblas de ácido sulfúrico difíciles de romper. Por ello, en vez de tratar directamente con agua, el SO_3 de conversión se ab-

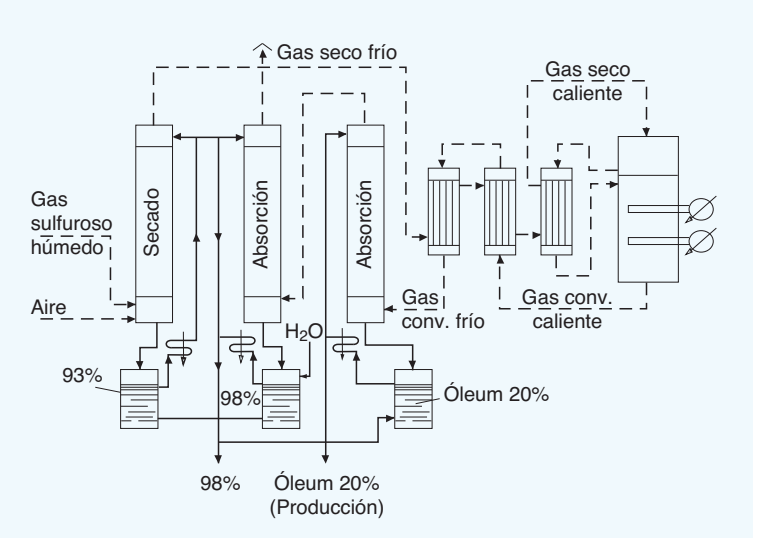


Figura 9.11 Diagrama de flujo de la fabricación de ácido sulfúrico por contacto.

sorbe con ácido sulfúrico concentrado del 98%, que dentro del sistema H_2O—SO_3 es el de menor tensión de vapor tanto de H_2O como de SO_3. Si el título es menor del 98% aparecen nieblas de SO_4H_2 y si es mayor se pierde SO_3. En ambos casos, disminuye el rendimiento de absorción.

La absorción se lleva a cabo en diversos tipos de contacto gas-líquido: borboteadores, turboagitadores (sistema Moritz), venturi, pulverizadores de líquido, etc., si bien, igual que para el secado, se tiende a emplear columnas de relleno.

Cuando se pretende obtener óleum se intercalan una o varias columnas, haciendo siempre la absorción final con ácido del 98%. El SO_3 100%, líquido, se prepara por destilación del óleum.

El ácido de absorción, concentrado y caliente, se mezcla con el de secado y se enfría en refrigerantes tubulares de lluvia de agua.

En la figura 9.11 se representa el diagrama de flujo de una instalación típica de contacto, en el que puede apreciarse la columna para la obtención de óleum, el acoplamiento de los cambiadores de calor entre los gases de conversión calientes y los gases sulfurosos fríos, así como la conexión entre los sistemas de secado y absorción.

La acusada tendencia de la moderna economía de escala a grandes capacidades de producción incrementa el caudal de gases residuales y, por tanto, la emisión de contaminantes, por lo que cada vez son más estrictos los límites permitidos a los gases de cola de las fábricas de ácido sulfúrico. En el contacto clásico, figura 9.11, el rendimiento de conversión es de un 98%, lo que supone unas pérdidas por chimenea de 13 kg SO_2/tonelada de ácido producido, equivalente a 0,16% de SO_2 (1600 ppm) en los gases de cola, por encima

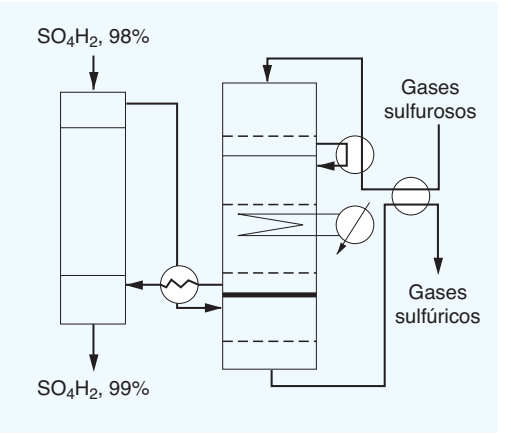


Figura 9.12 Esquema del sistema de doble contacto (BAYER).

de las exigencias legales. Como aquí la contaminación se debe al propio reactante, la mejor manera de reducirla es forzando la conversión y desplazar así el equilibrio hacia la derecha. Para ello, cabe seguir dos caminos. Uno es aumentar la presión, pues la reacción tiene lugar con disminución de volumen —de 1,5 moles a 1—, es el procedimiento Kühlmann que opera a unas 5 atm[1]. Otra manera es el doble contacto, desarrollado por la compañía alemana Bayer, que consiste en eliminar el SO_3 de la masa de reacción, con lo que el equilibrio de la conversión final tiende hacia la formación de SO_3. En la práctica, se hace después del tercer lecho catalítico, figura 9.12: Los gases se enfrían, se absorben en ácido sulfúrico, se calientan de nuevo y se introducen en el cuarto lecho para la catálisis final, siguiendo después el mismo camino que antes. El rendimiento se eleva así hasta el 99,7% y las pérdidas se reducen a 2,5 kg SO_2/tonelada de SO_4H_2 (300 ppm de SO_2 en gases). Combinando los dos efectos favorables del doble contacto y la presión se llega a rendimientos del 99,85%, con unas pérdidas de 1,3 kg de SO_2/tonelada de SO_4H_2 (150 ppm), la décima parte que en el contacto clásico.

9.7.2 Método de las cámaras de plomo (catálisis homogénea)

Es el más antiguo. En sus tiempos —principios del siglo XVIII— supuso un importante avance sobre los aparatos de vidrio y el procedimiento de obtener sulfúrico por descomposición térmica de los sulfatos. Hoy no tiene aplicación, pero por su interés histórico-químico se resume a continuación en sus datos esenciales.

La figura 9.13, parte superior, es un esquema simplificado del procedimiento.

Los gases sulfurosos entran en la cámara —en la práctica son varias cámaras en serie para los gases, tres es lo más frecuente— adicionados de NO_3H, vapores nitrosos y vapor de agua (lluvia):

[1] La energía de compresión se recupera en gran parte —unos 2/3— dejando expandir los gases en una turbina, antes de lanzarlos al exterior.

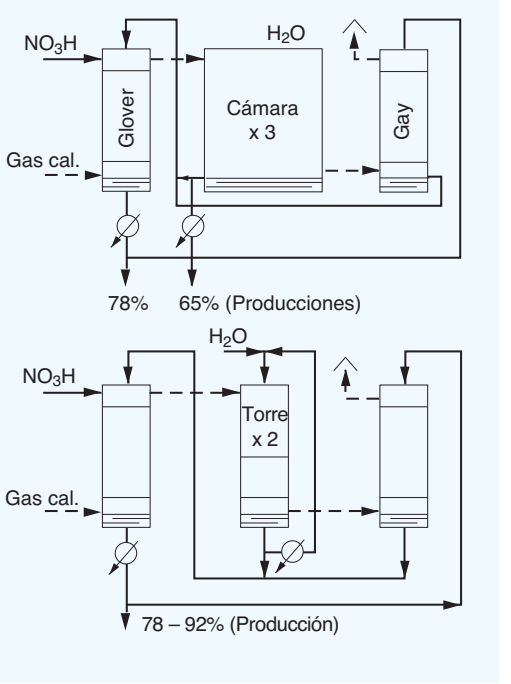


Figura 9.13 Método de las cámaras de plomo (arriba) y método de las torres o intensivo (abajo).

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow SO_3H_2$$
$$SO_3H_2 + NO_2 \longrightarrow SO_4H_2 \cdot NO \text{ ("ácido violeta")}$$
$$SO_4H_2 \cdot NO \longrightarrow SO_4H_2 + NO$$
$$NO + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow NO_2(N_2O_3)$$
$$SO_2 + 0{,}5\,O_2 + H_2O \longrightarrow SO_4H_2$$

El ácido formado se va depositando en el fondo de la cámara, con una concentración del 60-65%, que es demasiado baja para la mayor parte de las aplicaciones. Para concentrarlo se le envía a la "torre de Glover", donde se pone en contacto —contracorriente— con los gases depurados calientes que vienen de la tostación gracias al relleno de que se carga la torre; los gases se enfrían y su calor sirve para concentrar el ácido de las cámaras y para que se desorban de éste los vapores nitrosos que lleva disueltos ("desnitración del ácido de cámaras"). De la torre de Glover se saca la "producción" del ácido "concentrado" (de 78%), previo enfriamiento. (También previo enfriamiento se puede obtener producción de ácido de cámaras, pero a costa de perder parte del catalizador, vapores nitrosos.)

Los gases de las cámaras llevan SO_2 y vapores nitrosos que hay que recuperar. Para ello se llevan a las torres de Gay-Lussac, también de relleno y regadas con ácido concentrado y frío que disuelve a dichos productos. Del fondo del Gay se extrae el ácido y se le conduce al Glover, donde la temperatura elevada de éste (200-400 °C) gasifica los componentes nitrosos que pueden así pasar de nuevo a las cámaras.

Las principales reacciones del Glover y del Gay son:

$$\left.\begin{array}{r} SO_4\,H\,NO + NO_3H \longrightarrow SO_4H_2 + 2\,NO_2 \\ 2\,SO_4HNO + H_2O \longrightarrow 2\,SO_4H_2 + NO + NO_2 \end{array}\right\} \text{Glover}$$

$$\left.\begin{array}{r} N_2O_3 \\ N_2O_4 \end{array} + SO_4H_2 \longrightarrow SO_4HNO + NO_3H + H_2O \right\} \text{Gay}$$

En resumen:

- *En las cámaras* se oxida el SO_3H_2 a SO_4H_2.
- *En el Glover* se enfrían los gases, se concentra el ácido de cámaras y se desnitrifica el ácido del Gay.
- *En el Gay* se retienen por absorción los vapores nitrosos que salen de las cámaras.

El sistema de cámaras es de buen rendimiento (98% referido al S), las pérdidas de catalizador son pequeñas (5-8 kg NO_3H/tonelada SO_4H_2 monohidrato). Pero el ácido es poco concentrado para muchas aplicaciones. Generalmente el ácido es impuro (polvo, As_2O_3, PbO, SeO_2 y otros productos de la tostación) no por incapacidad del procedimiento, sino porque los usos a que se destina —sulfato amónico, superfosfatos— no exigen mayor pureza y esto permite hacer una depuración sumaria de los gases, que este método soporta y que no es posible con el de contacto por la sensibilidad del catalizador. Aun así, ya no se utiliza por la fuerte inmovilización que implica (plomo) para una producción muy poco intensa: unos 20 kilogramos SO_4H_2 por metro cúbico de cámara y día.

Para superar esta dificultad se idearon los *métodos intensivos*, cuya lograda pretensión fue llegar a los 100 kg $SO_4H_2/m^3 \cdot$ día, lo que se consiguió pulverizando muy finamente los líquidos y haciendo recircular parte del ácido de cámaras. El resultado fue la formación de ácidos más concentrados (con más de 73%) que ya no atacan al hierro, por lo que las cámaras de plomo se pudieron sustituir por torres de hierro, de menos volumen y de un material mucho más barato.

El esquema inferior de la figura 9.13 representa la parte esencial de los métodos intensivos. Obsérvese su semejanza con el de cámaras.

Estos métodos fueron iniciados por el sueco PETERSEN, y luego perfeccionados en Francia por KACH-KAROFF, MATIGNON y el ingeniero español SALSAS-SERRA. La variante "Technochimie" de este último tuvo amplia difusión. Para producciones pequeñas (<300 toneladas m. h/día) compiten con ventaja con los métodos de contacto, cuando el ácido no necesita ser puro.

En el caso de que se montaran instalaciones de este tipo para obtener ácidos concentrados, de 98%, por ejemplo, sería necesario disponer también de concentradores, que son aparatos de contacto del ácido con gases calientes. Esto encarece la producción de ácidos concentrados, que por eso tienen su método propio de obtención directa en el contacto.

EJERCICIOS

1. En un horno de fluidización se queman 5 toneladas/h de pirita flotada cuya humedad es del 3%, empleando el 20% de aire en exceso respecto al estequiométrico. La temperatura del horno es de 800 °C y el calor sobrante del mismo se elimina en un 80% por serpentines de refrigeración y el 20% restante con inyección directa de agua a 30 °C.

Los gases de tostación pasan inmediatamente a una caldera de recuperación que los enfría a 350 °C.

El contenido medio de azufre en las cenizas es del 0,5%.

Calcúlese:
- *a*) El caudal de aire que debe alimentar al horno.
- *b*) El caudal y la composición de los gases de tostación (secos y húmedos).
- *c*) La producción de vapor saturado a 30 atm por recuperación del calor de los gases.
- *d*) La cantidad de cenizas producidas.
- *e*) El rendimiento de aprovechamiento del azufre.
- *f*) La producción previsible de ácido sulfúrico en una instalación anexa de contacto.

Datos: Composición de la pirita (base seca): S = 50%, Fe = 46%, otros = 4%. Calores específicos medios en kcal/kg °C: Pirita = 0,15; cenizas = 0,22; SO_2 = 0,17; O_2 = 0,25; N_2 = 0,26; H_2O (vapor) = 0,50. Calor de tostación: 1700 kcal/kg S_2Fe, SFe. Temperatura del agua de alimentación a la caldera: 90°C.

2. A una fábrica de ácido sulfúrico se ofrecen dos minerales piríticos, *A* y *B*, en las siguientes condiciones y posibilidades:

	A	***B***
%S	48	43
Precio f. o. b., ptas./tonelada	2800	1900
Portes, ptas./tonelada	500	300
%S en las cenizas	1	2
Vapor producido, toneladas/tonelada de pirita	1,1	1
Cenizas siderúrgicas, toneladas/tonelada de pirita	0,5	0

Las cenizas producidas en ambos casos son 0,7 toneladas/tonelada de pirita y los subproductos valen 2500 pesetas/tonelada de vapor y 600 pesetas/tonelada de cenizas siderúrgicas. ¿Cuál es el mineral preferido?

3. ¿Se puede obtener SO_4H_2 100% por destilación de ácido sulfúrico diluido?¿Y de óleum?¿Por qué?¿Cuál es la forma más económica de hacerlo?

4. Se dispone de ácido sulfúrico del 80% y de óleum del 20%. ¿En qué proporción hay que mezclarlos para obtener SO_4H_2 del 95%?

5. Trácese el diagrama de fabricación del ácido sulfúrico por el método de contacto y razónense las funciones de cada una de las etapas.

6. En las fábricas de ácido sulfúrico por contacto, los gases de cola producen humos blancos al salir por la chimenea. En cambio, cuando la fabricación es por el método de cámaras o de torres, los humos son rojizos. ¿Cuál es la causa en cada caso?

7. ¿A qué se debe que en los convertidores catalíticos múltiples el primer contacto opere a mayor temperatura que los siguientes?

8. El análisis de una pirita es: S = 48, Fe = 42, Cu = 2, Zn = 2, Pb = 1, As = 0,5, varios (Al_2O_3, CaO, SiO_2) = 4,5, en tantos por ciento. ¿Cuál es su composición potencial (molecular)?

BIBLIOGRAFÍA

PINEDO VARA, I.: *Piritas de Huelva*. Ed. Summa, Madrid, 1963.

PAQUIEZ, P.: "Evolution de la fabrication de l'acide sulfurique pendant les trente dernières années". *L'Industrie Chimique*, 1954: agosto, septiembre, noviembre; 1955: febrero, mayo, agosto, octubre, noviembre; 1956: enero, mayo, septiembre, noviembre; 1957: octubre; 1958: octubre, noviembre, diciembre; 1960: marzo, noviembre; 1961: agosto; 1962: marzo; 1963: enero, febrero, julio, agosto, noviembre.

DUEKER, W. yWEST, J.: *Manufacture of Sulfuric Acid*. Reinhold, Nueva York, 1959.

VIAN, A.: "Problemática de la pirita española en el momento presente". *Ann. Soc. Esp. Fís. Quím., 55B* (6) 553 (1959).

ROMERO, A.: "Situación actual y perspectivas del aprovechamiento de las piritas españolas". *Revista IN*, del Inst. Nal. de Industria, *13*, pág. 72, julio-agosto 1963.

GUERIN, H.: *Chimie Industrielle*. Vol. I. Industries du Soufre. Presses Universitaires, París, 1962.

VIAN, A.: "Hacia el aprovechamiento integral de las piritas ibéricas". *ION*, *28*, núm. 323, 414-426 (1968). *Memoria* del XXXVII Congreso Internacional de Química Industrial, noviembre 1967, tomo I, 3-18. Se publicó en francés con el título: "Vers l'utilisation intègrales des pyrites espagnoles". Chemie et Industrie. *Génie Chimique*, *100*, núm. 10, 1486-1495 (1968).

PINEDO, I.: "Minerales complejos de la cuenca de Huelva". *Rev. de la Industria Minera*, *125* (1971).

HOCKING, M. B.: *Modern Chemical Technology and Emission Control*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985.

BAUER, R. A. y VIDON, B. P.: "The Ugine Kuhlmann Pressure Process". *Chem. Eng. Progr.*, 68-69, Sept. (1978).

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

10

LA ROCA FOSFÁTICA COMO MATERIA PRIMA

Prof. Dr. ANTONIO SOLER

10.1 Introducción
10.2 Aprovechamiento de la roca fosfórica
10.3 Fertilización y fertilizantes
Ejercicios
Bibliografía

10.1 INTRODUCCIÓN

Hay muchos tipos de rocas fosfatadas. Los más frecuentes son el *apatito* y su variedad amorfa, llamada *fosforita*. El apatito es de origen magmático, y constituye la aportación inicial de fósforo a la superficie terrestre. A partir de estas rocas, los procesos de transformación geológica han dado lugar tanto a las fosforitas sedimentarias como a los fosfatos solubles que, vía el medio acuático, han integrado el fósforo en su ciclo biológico. La aparición de residuos biológicos mineralizables han derivado en depósitos de otras fosforitas, como las "estratificadas", cuyo origen está en los residuos de animales marinos, o las "insulares", relacionadas con el almancenamiento de heces generado por colonias de aves marinas. En otro caso, los nódulos de fosforita existentes en determinadas zonas de los fondos oceánicos se han formado por medio de complejos fenómenos sedimentarios. La figura 10.1 da idea de estos fenómenos.

Prácticamente toda la industria del fósforo y sus derivados —fertilizantes incluidos, que son el capítulo más importante— descansa sobre las fosforitas, cuyos grandes yacimientos en explotación se encuentran en Estados Unidos (Florida), Rusia (Kola) y Marruecos (antiguo Sahara español). El 86% de la fosforita extraída actualmente lo es de estas procedencias.

Químicamente, las distintas variedades de las rocas fosfáticas responden a mezclas isomorfas de ortofosfato cálcico unido a CaF_2, $CaCl_2$ —fluoapatitos, cloroapatitos—, preferentemente el primero que es la estructura menos soluble, dándose a veces la sustitución del halógeno por OH, O ó CO_3 —hidróxi, oxi o carbonato-apatitos—. La fórmula general es:

$$3\ Ca_3\ (PO_4)_2 \cdot CaX_2 \ldots Ca_{10}X_2\ (PO_4)_6$$

que corresponde a tres moles de fosfato tricálcico por uno de isosal acompañante. En la fórmula $X = F^-, Cl^-, OH^-, \frac{1}{2}O^{2-}, \frac{1}{2}CO_3^{2-}$. Hay veces en que el Ca está reemplazado parcialmente por Fe, Mg ó Al.

La calidad fosfórica de la roca en el mercado se evalúa en porcentaje de P_2O_5. La roca comercial contiene 25-35% P_2O_5 (50-73% $Ca_3(PO_4)_2$) y proporciones variables de $CaCO_3$, $MgCO_3$ (se tolera un 12% expresado como óxidos), SiO_2 (no más de un 12%) y $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (no más de un 2%). Un análisis típico podría ser el siguiente (roca de buena calidad):

35% P_2O_5	1% Al_2O_3
49% CaO	1% Fe_2O_3
6% SiO_2	3,5% F
3% CO_2	1,5% otros

Las especificaciones de composición que se imponen al mineral dependen del aprovechamiento a que se destina. Así, por ejemplo, según se entenderá más adelante, si se le emplea en la obtención de ácido fosfórico por vía húmeda se preferirán rocas de mayor riqueza, con poco hidróxido o carbonato, para evitar consumos inútiles del ácido de ataque, mientras que si el aprovechamiento es para fosfórico térmico, vía fósforo, podría admitirse una menor riqueza.

En el caso de rocas de muy baja riqueza es posible su concentración por la técnica de flotación, o la calcinación para eliminar la materia orgánica y el CO_2.

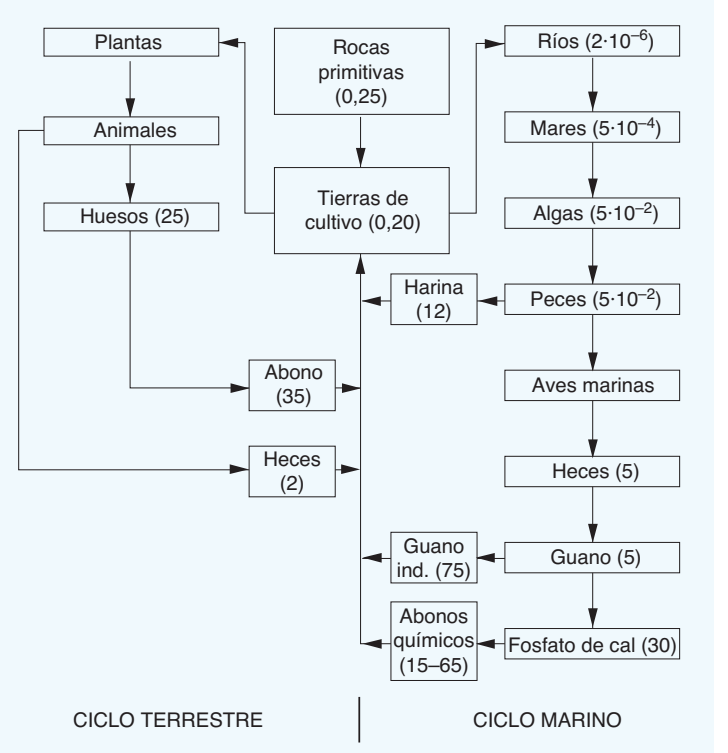


Figura 10.1 Doble ciclo del fósforo en la Naturaleza (entre paréntesis, el contenido en P_2O_5).

Según se indica en el capítulo 1, el fósforo se considera como elemento agotable, aún cuando ello sólo es cierto en tanto el elemento —permanente en el ciclo natural— se dispersa por su uso agrícola. Se puede hablar ya de un agotamiento próximo, aun cuando ante esa situación los yacimientos marinos de fosforita nodular (de riqueza 28-31% P_2O_5) serían la alternativa con alto coste de extracción a una fosforita terrestre encarecida entonces por su escasez.

10.2 APROVECHAMIENTO DE LA ROCA FOSFÓRICA

La industria química obtiene de las fosforitas:

a) Fertilizantes fosfatados.
b) Fósforo y derivados, no empleados con fines agrícolas, al menos directamente.

10.2.1 Fertilizantes fosfatados

La roca fosfática natural no se puede utilizar como fertilizante aún molida a límites de finura que serían antieconómicos, pues su estructura compleja la hace muy inso-

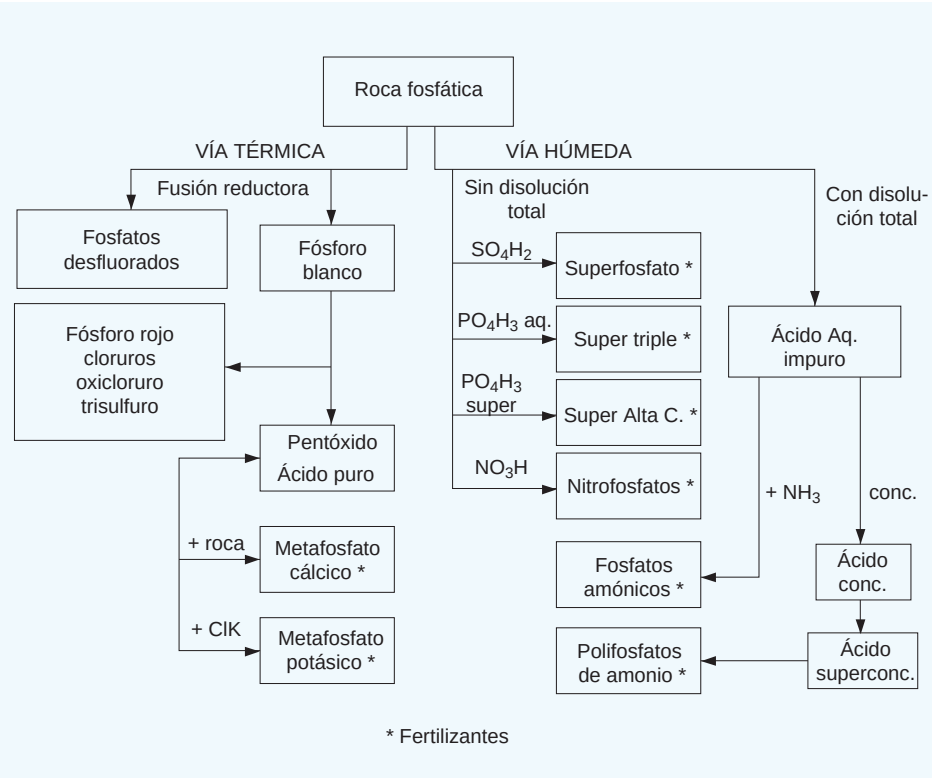


Figura 10.2 Productos industriales derivados de la roca fosfática.

luble en el agua y en los jugos de las raíces[1], por lo que las plantas no pueden asimilar el fósforo en esta forma. Sólo en terrenos muy ácidos se obtiene algún resultado, aunque pobre, incluso añadiendo azufre a la roca muy pulverizada para que, oxidado por las bacterias del suelo a H_2SO_4, la ataque y solubilice.

Toda la tecnología de los fertilizantes fosfatados descansa sobre la necesidad de demoler la estructura insoluble de la fosforita materia prima para obtener compuestos de los que sea movilizable el ion fosfato por el agua o por los ácidos muy débiles de los jugos de las raíces. Los compuestos solubles en agua serían de acción fertilizante inmediata, y los solubles en ácidos débiles (citrato) de acción más diferida. La demolición se ha podido conseguir:

a) por reacción química a alta temperatura (vía térmica);
b) con ácidos fuertes (vía húmeda).

[1] En el laboratorio se simula la solubilidad en los jugos radicales mediante disolución de citrato amónico al 2%.

Ambas direcciones conducen al cuadro de posibilidades reflejado en la figura 10.2 que servirá de programa a cuanto sigue. Obsérvese que en la vía de "fusión reductora" aparecen el fósforo y derivados industriales del mismo, de uso no directamente agrícola.

10.2.2 Fosfatos calcinados (desfluorados)

Las escorias Thomas, derivadas de la acería, contienen un 18% de P_2O_5 soluble en citrato y son el precedente de los fosfatos calcinados.

La calcinación simple, sin aditivos, exige demasiada temperatura para romper la estructura estable de la fosforita, que supone eliminar la mayor parte del flúor. Se puede rebajar la temperatura de descomposición —nunca por debajo de los 1000 °C— mezclando con la roca compuestos que tiendan a combinarse con la fracción fluoruro del complejo, lo que puede interesar para el tratamiento de fosforitas ígneas, de difícil ataque por vía húmeda. Así se han patentado muchos procedimientos que en algunos casos han alcanzado una limitada industrialización, concretada casi siempre en/o hacia países tropicales con suelos predominantemente ácidos, como Brasil.

Entre ellos se cuentan:

a) Adición de agua durante la calcinación a 1500 °C. Con ello se consigue descomponer a HF o F_2O la parte fluorada de la fosforita. La roca queda en su mayor parte como $Ca_3(PO_4)_2$, forma alfa, que es la estable a alta temperatura y que hay que enfriar bruscamente para evitar el paso a forma beta, menos soluble. Aun así, hay que moler el producto muy finamente y destinarlo preferentemente a suelos ácidos. Parece que el procedimiento interesa más por la obtención de los compuestos fluorados.

b) Adición de SiO_2 y Na_2CO_3, a 1200 °C, en horno rotatorio. El producto se conoce como "fosfato de Renania" y tiene un 25% en P_2O_5, en forma de $NaCaPO_4$, insoluble en agua pero soluble en citrato. De forma similar se obtiene el "fosfato de Röchling" (16% en P_2O_5), pero con escorias de sosa (Na_2O) en vez de Na_2CO_3.

c) Fusión con silicatos de magnesio, olivina o serpentina, [$(Mg, Fe)_2SiO_4$) y ($3\ MgO \cdot 2\ SiO_2 \cdot 2\ H_2O$)]. El reactivo es barato, pero exige fusión en horno eléctrico a 1500 °C y luego enfriar bruscamente. El producto es vítreo por lo que hay que molerlo intensamente y sólo tiene un 19% en P_2O_5, soluble en citrato.

Pero el método más importante de demolición térmica es el que consigue la reducción del fosfato a fósforo elemental, lo que se trata en el punto siguiente.

10.2.3 Obtención de fósforo y derivados

Si la calcinación se hace en presencia de sílice, se facilita la destrucción de la estructura de la roca porque el SiO_2 desplaza al fosfórico tanto mejor cuanto más alta sea la temperatura. El método fue descubierto por Wöhler (1806) y se industrializó en Francia (1891) aportándose el calor en horno eléctrico, lo que constituye la variante fundamental en este proceso, junto a la combustión de carbón en hornos de cuba.

Se favorece el desplazamiento, sin que sea preciso superar los 1500 °C, al reducir con coque *in situ* el P_2O_5 liberado. Así se forma fósforo elemental, volátil:

$$2\ [3\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2] + 18\ SiO_2 + 30\ C \dashrightarrow 18\ CaSiO_3 + 2\ CaF_2 + 3\ P_4 + 30\ CO$$

El horno eléctrico se alimenta con las materias primas (fosfato, coque, sílice) en trozos o nódulos o briquetas para facilitar la permeabilidad del lecho y el escape de los gases.

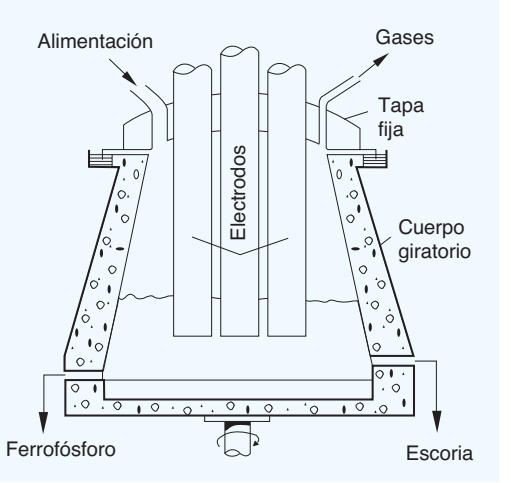


Figura 10.3 Horno eléctrico giratorio para la obtención de fósforo.

Para favorecer el desplazamiento continuo de la carga en el interior del horno, frecuentemente se hace giratorio el crisol inferior, de cemento refractario con solera de carbón, respecto al cuerpo superior o campana, habitualmente de acero y refrigerado por agua. Los electrodos, de carbón aglomerado en el interior de tubos de hierro, se introducen continuamente en el horno al ritmo de su consumo por combustión (Fig. 10.3).

A la salida, los gases sufren un despolvado por electrofiltro y luego se condensa el vapor de fósforo con inyecciones de agua fría (lavadores tipo Ströder). El gas final es CO en un 92%, con un contenido calorífico de unas 3000 kcal/m^3 que se utiliza para calentar los nodulizadores de la fosforita de grano fino. Sangrando el horno intermitentemente se extraen la escoria silícea —que contiene casi todo el flúor y no tiene aplicación— y, por el fondo, un ferrofósforo formado a expensas del Fe contenido en las materias primas y de los forros de los electrodos.

El 60% del consumo de energía eléctrica en estos hornos se emplea en la reacción, perdiéndose el resto en los gases, escorias, radiación, etc. Se emplea energía trifásica. Los hornos son de hasta 60 000 kW.

La producción de una tonelada de fósforo, con rendimiento del 87% respecto a la materia prima, implica:

Consumos	Subproductos
10 toneladas de roca (25% P_2O_5) 2 toneladas de cuarzo 1,5 toneladas de coque 14 000 kWh	7 toneladas de escoria 0,2 toneladas de ferrofósforo 2800 kg CO

Se ha conseguido asimismo realizar el proceso hornos de cuba, utilizando coque como combustible y aire como comburente (a veces, oxígeno de tonelaje) que se precalienta en un regenerador que aprovecha el calor de combustión de los gases a fin de conseguir mayor temperatura interior. La necesaria circulación de la fase gaseosa

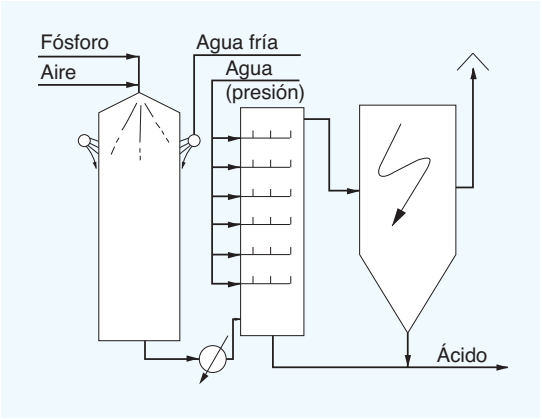


Figura 10.4 Obtención de ácido fosfórico por combustión de fósforo.

exige, más que en los eléctricos, que las materias primas tengan un tamaño suficientemente grande, lo que obliga también con frecuencia a la aglomeración previa.

Las dificultades para condensar el fósforo desde los gases muy diluidos por el nitrógeno del aire e impurificados por cenizas, así como para evitar que se oxide parcialmente a P_2O_5 por el oxígeno alimentado, determinan la vinculación de los hornos de cuba a la obtención inmediata de ácido fosfórico térmico. Ello, así como el alto precio del coque, han hecho que no prospere su implantación industrial, que no se da desde 1939.

10.2.3.1 Aplicaciones del fósforo. Ácido fosfórico térmico.

Del fósforo blanco se obtiene fósforo rojo (calefacción a 300 °C) o P_4S_3, para fabricar cerillas y para cargar bombas incendiarias. También se preparan PCl_3, PCl_5 y $POCl_3$, utilizados en síntesis química.

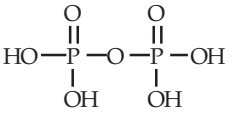
Pero la principal aplicación del fósforo (un 85%) es para obtener por combustión P_2O_5 y, por reacción de éste con agua, ácido fosfórico de 55% P_2O_5 (75% H_3PO_4), que es el llamado "ácido térmico", muy puro y concentrado en contraposición con el obtenido por vía húmeda. El proceso (Fig. 10.4) se inicia con la combustión a 800 °C del fósforo a P_2O_5 en una cámara de paredes refrigeradas por agua. Posteriormente el pentóxido se absorbe con agua, pasando a H_3PO_4 que queda retenido en un 40% en la zona de absorción, mientras que el resto, en forma de nieblas, se capta por un sistema de electrofiltros de varias cámaras.

El ácido térmico se puede conseguir directamente con límites elevados de pureza y alta concentración. La pureza lo hace insustituible en ciertas aplicaciones específicas (productos para detergentes, aditivos de limonadas en sustitución del cítrico, fosfatos precipitados destinados a levaduras inorgánicas[1], cremas dentales, etc.).

[1] Las *levaduras inorgánicas* son mezclas secas de fosfatos ácidos —u otras sales o ácidos débiles— con bicarbonato sódico y harina de trigo o almidón como excipiente. Al cocer la masa de panadería reacciona la sal ácida con el bicarbonato y se libera CO_2 que esponja la masa. El empleo de fosfatos aporta valor nutritivo para el sistema óseo.

También se pueden conseguir altas concentraciones y pureza a partir de ácido de vía húmeda, pero con un importante encarecimiento.

El nivel de concentración del ácido fosfórico implica transformaciones químicas más allá que la mera pérdida de agua. Así, hasta el 69% P_2O_5 (95% H_3PO_4) sólo existe la forma ortofosfórico, produciéndose a mayores concentraciones y de forma progresiva fenómenos de deshidratación acompañados de polimerización, que se inician con la forma pirofosfórico (dipolifosfórico) de estructura:



para continuar con el trímero y el tetrámero. El llamado ácido superfosfórico, con 76% P_2O_5, está formado por 49% de orto-, 42% de piro-, 8% de tripoli- y 1% de tetrapolifosfórico.

Aplicaciones directas y específicas del fosfórico térmico son las siguientes:

a) El *tratamiento superficial de metales*, con distintas posibilidades como: decapado de acero, pulido de aluminio previo al anodizado en mezcla con ácido nítrico, y recubrimiento por capas del fosfato metálico correspondiente del acero, aluminio, cinc, etc. (fosfatación).
b) Sustituyente en *bebidas refrescantes* de los ácidos cítrico o acético, siempre en disoluciones diluidas.
c) Ligante de *materiales refractarios*, como alúmina.
d) Catalizador con base de carbón o tierras activas en procesos de *refino del petróleo y polimerización*, dado su carácter ácido y deshidratante.

Entre los derivados de las distintas formas de fosfórico de vía térmica caben citar por su importancia las tres series de los fosfatos de sodio, que se obtienen por reacción en distintas proporciones de bicarbonato sódico con ácido fosfórico, seguida en ocasiones de la calcinación en horno rotatorio entre 400 y 600 °C.

Así:

a) En proporción molar 1/1 cristaliza $NaH_2PO_4 \cdot 2\ H_2O$ deshidratable a 200 °C a $Na_2H_2P_2O_7$, (pirofosfato ácido de sodio), utilizado para levaduras y que al calcinarse produce $NaPO_3$, "calgon", secuestrante de cationes.
b) En proporción 1,67/1 y tras calcinación se obtiene $Na_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato sódico) destinado a la fabricación de levaduras y detergentes y para la clarificación de aguas.
c) En proporción 2/1 cristaliza $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$, usado para levaduras y en las industrias de tintorería y textil. De él se deriva por calcinación $Na_4P_2O_7$ (pirofosfato tetrasódico) componente de detergentes.

La más extensa de estas aplicaciones es la fabricación de detergentes, ahora limitada legalmente para prevenir la aportación de fósforo a las aguas naturales, determinante fundamental del fenómeno de eutrofía[1] de lagos y embalses. Ello ha hecho disminuir considerablemente la producción de fósforo/fosfórico térmicos en los últimos años.

[1] La eutrofía de las masas de agua interiores (lagos y embalses) es un fenómeno derivado de su enriquecimiento en N y P por los vertidos domésticos o industriales y por los fertilizantes residuales de la agricultura. Ello desequilibra la proporción natural de estos nutrientes en el medio y fomenta la sobrealimentación y producción de fitoplacton, cuyos detritus agotan, al metabolizarse, el oxígeno disuelto y las posibilidades de otras formas de vida acuática.

En el ámbito de las aplicaciones fertilizantes, se ha propuesto la fabricación de metafosfato potásico, KPO_3, tratando el ácido fosfórico concentrado con KCl:

$$H_3PO_4 + KCl \xrightarrow{700\ ^\circ C} KPO_3 + HCl + H_2O$$

lo que da como subproducto HCl que se podría recuperar y emplear para obtener ácido por vía húmeda. Asimismo podría obtenerse metafosfato cálcico, $Ca(PO_3)_2$, inyectando fosforita muy pulverizada en las cámaras de combustión del fósforo:

$$3\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 7\ P_2O_5 + H_2O \dashrightarrow 10\ Ca(PO_3)_2 + 2\ HF$$

El precio del ácido térmico y el consumo de calor, en el primer caso, y los fenómenos de corrosión, en el segundo, han dificultado la extensión en el uso de estos procedimientos.

10.2.4 Descomposición de la roca por vía ácida húmeda

Como se indica en el esquema de la figura 10.2, hay dos conductas posibles en el ataque de la roca fosfórica por ácidos, según la proporción ácido/roca empleada. Si dicha proporción es la más elevada estequiométricamente se obtiene disolución de ácido fosfórico. Con menos proporción de ácido la degradación del fosfato cálcico no es total y se obtienen fosfatos de calcio de basicidad intermedia que se aplican exclusivamente como fertilizantes. Los productos que se forman, en orden de menor a mayor proporción ácido/roca, son:

1) $Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_3P_2O_8$	$3CaO \cdot P_2O_5$	(fosfato tricálcico)
2) $CaHPO_4$	$Ca_2H_2P_2O_8$	$2CaO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$	(fosfato bicálcico)
3) $CaH_4(PO_4)_2$	$CaH_4P_2O_8$	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2\ H_2O$	(fosfato monocálcico)
4) H_3PO_4	$H_6P_2O_8$	$P_2O_5 \cdot 3\ H_2O$	(ácido fosfórico)

y, en todos los casos, HF del ataque al CaF_2.

Se hace notar que el compuesto 1 es, como ya se indicó, prácticamente insoluble y por tanto inútil desde el punto de vista de su aplicación como fertilizante. El 2 ya es soluble en citrato. Los 3 y 4 son solubles en agua. Por ello, pese a que ya se ha introducido el uso directo de disoluciones de ácido fosfórico como fertilizantes (fertilizantes líquidos), la primacía en esta aplicación corresponde a la composición 3, fosfato monocálcico.

Por tanto, la descomposición de la fosforita por vía húmeda ofrece dos posibilidades principales:

a) Degradación a fosfato monocálcico (abono directo).
b) Disolución hasta ácido fosfórico acuoso (que también se destina casi en exclusiva a la fabricación de fertilizantes).

El fosfato bicálcico, obtenido por ataque parcial de la fosforita o por reacción entre el fosfórico y lechada de cal, se destina fundamentalmente a la formulación de piensos para alimentación animal.

10.2.4.1 Degradación de la roca a fosfato monocálcico (superfosfatos)

La forma clásica de esta descomposición, desarrollada industrialmente por Lawes (1842), consiste en amasar la roca pulverizada con ácido sulfúrico del 60-70% para

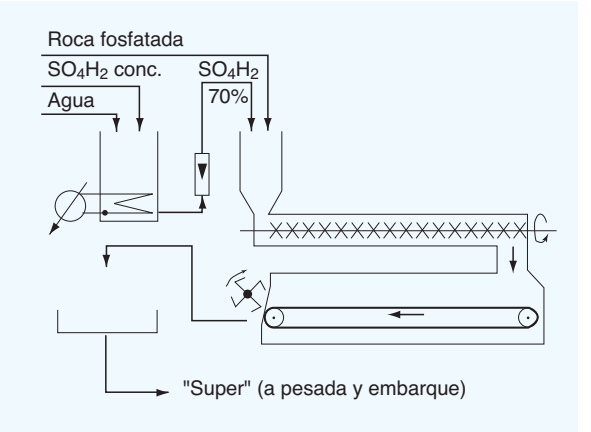


Figura 10.5 Fabricación de superfosfato cálcico normal. Método continuo.

conseguir una mezcla con consistencia de tierra húmeda en la que se produzca la reacción heterogénea:

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 7\,H_2SO_4 + 17\,H_2O \dashrightarrow 3\,CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O + 7(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O) + 2\,HF$$

La primera fase del ataque es relativamente rápida (hora y media) y en ella se forma ácido fosfórico que se consume conjuntamente con el sulfúrico restante en la fase final de "curado", muy lenta (entre 7 y 25 días).

La proporción de ácido y su concentración son críticas. La proporción, porque si hay defecto queda fosfato sin solubilizar y, si hay exceso, el ácido que empapa la roca ocasiona problemas en el almacenamiento, transporte y puesta en tierra. Si la concentración es demasiada, no hay líquido suficiente para mojar toda la roca y habrá gránulos de la misma demasiado atacados a costa de otros insolubles. Y si la concentración es demasiado baja, la roca pulverizada se satura físicamente de líquido y éste escurre, provocando los mismos defectos que antes. Para no correr el riesgo de la insolubilidad, se opera habitualmente con ligero exceso de ácido y luego se "amonia" el superfosfato, poniéndolo en contacto con vapor de amoníaco; así se neutraliza la acidez sin perjudicar la riqueza fertilizante global, en tanto se ha añadido N (habitualmente un 3%).

En las primeras épocas de aplicación de esta tecnología "el curado" se hacía en grandes silos subterráneos (cuevas). Más modernamente se realiza el proceso en mezcladores de tornillo seguidos de cintas sinfín por las que la masa circula lentamente (curado parcial), completándose el ataque en almacenamientos intermedios (Fig. 10.5).

En la fabricación se presentan otras reacciones. La más problemática es la liberación como gases o vapores de HF y principalmente de SiF_4 (éste por reacción del fluoruro de hidrógeno con la sílice de la roca). Ambos son tóxicos que, aparte su peligrosidad intrínseca por inhalación, se fijan a los vegetales, a veces perjudicando su desarrollo, caso de los cítricos, o incorporándose al ganado que los consume, caso de

los pastos, vía por la que se generan problemas de fluorosis en la leche. Estos efectos se evitan realizando la extracción localizada de los gases de las zonas de reacción (mezclado, cintas sinfín y almacenamiento de curado) y lavándolos con agua, que retiene el SiF_4 como H_2SiF_6:

$$SiF_4 + H_2O \dashrightarrow H_2SiF_6 + Si\,(OH)_4$$

La disolución de ácido fluosilícico se suele transformar por reacción con Na_2CO_3 en Na_2SiF_6 (fluosilicato sódico), con aplicaciones específicas en las fábricas de vidrio y esmaltes y en las acerías.

En su caso, el HF no transformado puede absorberse también en agua como ácido fluorhídrico, susceptible de reaccionar asimismo con carbonato sódico para dar NaF. Éste, como el Na_2SiF_6 y el H_2SiF_6, pueden utilizarse en muy bajas concentraciones, a las que no son tóxicos (1,5 a 2,2 mg/l —como NaF—), para fluorar las aguas de bebida.

Otra reacción secundaria problemática en distinto sentido es la posible formación de fosfato doble férrico-bicálcico, de poca solubilidad, según:

$$2\,(CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O) + Fe_2\,(SO_4)_3 \dashrightarrow 2\,(CaHPO_4 \cdot FePO_4) + 3\,H_2SO_4 + 2\,H_2O$$

que puede reducir la riqueza en fósforo asimilable del *super* si la proporción de Fe en la roca utilizada supera ciertos límites, al tiempo que se libera ácido sulfúrico, con efectos ya conocidos.

Pero el superfosfato es un abono muy clásico cuya importancia ha decaído mucho, fundamentalmente por ser un producto forzosamente diluido (15-20% P_2O_5) al integrar todo el $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ producido en la reacción. La tendencia moderna hacia fábricas de gran capacidad de producción para aprovechar las ventajas de la economía de escala, impone radios de distribución cada vez más amplios, que resaltan la importancia de que los fertilizantes sean más concentrados por economía de transporte. La corrección de este problema se ha alcanzado sustituyendo el ataque con ácido sulfúrico por ácido fosfórico.

Si se utiliza el H_3PO_4 directamente obtenido por vía húmeda (30-50% P_2O_5), la reacción es:

$$3\,Ca_3\,(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 14\,H_3PO_4 + 10\,H_2O \dashrightarrow 10\,(CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O) + 2\,HF$$

La existencia de la molécula de agua de hidratación del fosfato y el hecho de que no todo el CaF_2 se descomponga, sino sólo un 15%, determinan que el producto tenga en la práctica sólo un 45% P_2O_5, casi todo soluble en agua. Se le llama "super triple" por su concentración casi tres veces superior al "super" ordinario.

Para conseguir mayor riqueza en nutriente puede realizarse el ataque con ácido de 74% P_2O_5, obtenido por vía térmica o por concentración del de vía húmeda, con lo que se descompone un 60% del CaF_2 y el fosfato resulta anhidro. Así se alcanza hasta un 54% P_2O_5, denominándose el producto "super de alta concentración" (super alta). Evidentemente, el coste del ácido fosfórico será determinante del interés económico de esta opción.

Parece oportuno señalar que la sustitución del H_2SO_4 por el H_3PO_4 no evita el empleo del primero, pero sólo para fabricar el fosfórico, según se verá de inmediato, así como que

en el proceso inicial aparecerá también el yeso, pero evidentemente separado del fertilizante.

10.2.4.2 Degradación total de la roca a ácido fosfórico (ácido fosfórico de vía húmeda)

Para esta descomposición se emplea, preferentemente, por su baratura, el ácido sulfúrico:

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 10\,H_2SO_4 + 20\,H_2O \dashrightarrow 6\,H_3PO_4 + 10\,(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O) + 2\,HF$$

La economía del ácido fosfórico se vincula estrechamente al rendimiento en el ataque de la roca y a la facilidad en la separación por filtración entre el yeso insoluble y la solución de ácido obtenida.

El ataque de la roca ha de ser suave en sus primeras fases para evitar su recubrimiento por una capa insoluble de yeso que dificultaría su progresión. Por ello se inicia con ácido débil, procedente del lavado en la filtración del yeso. La mejor separación entre el yeso y la disolución de fosfórico supone que el sólido retenga superficialmente la menor cantidad posible de ácido, lo que permitirá consumir menos agua de lavado y alcanzar un ácido final menos diluido y, por ello, más barato de concentrar. Las características del yeso precipitado se han convertido así en factor fundamental de este proceso, dando lugar a las distintas variantes del mismo.

El ataque con H_2SO_4 (78%), a temperaturas entre 60 y 80 °C, conduce a la precipitación de yeso dihidrato ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$), que retiene mayor cantidad de disolución que la forma hemihidrato ($CaSO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$), de menor superficie específica, que se obtiene si se trabaja entre 85 y 110 °C. Así puede elevarse la concentración del fosfórico directamente obtenido de 25-30% a 40% P_2O_5. Se ha planteado incluso atacar con H_2SO_4 del 98% a unos 130 °C, con lo que se precipitaría anhidrita ($CaSO_4$), que aún adsorbe menos disolución, llegándose a 50% P_2O_5. La exotermicidad de la reacción (600 kcal/kg P_2O_5) es suficiente para alcanzar estas temperaturas a las que, sin embargo, se agudizan los problemas de corrosión de materiales, lo que encarece las instalaciones.

En el caso del procedimiento a sulfato hemihidrato, éste puede separarse directamente, pero más frecuentemente se rehidrata con agua a baja temperatura (50-60 °C). El yeso así obtenido, similar en su composición química al natural, puede destinarse a la construcción o a la fabricación de cemento, aunque con el inconveniente del coste que supone su secado y cierto tono oscuro. Así ocurre en los países que no disponen de esta materia prima, especialmente Japón, donde se han desarrollado singularmente estas alternativas en la obtención de fosfórico.

La figura 10.6 es un esquema de flujo del proceso a dihidrato por el método Dorr. En él destaca el sistema de separación de yeso, en dos filtros rotatorios, con lavado por agua a contracorriente y reutilización del agua ácida pobre para el ataque incial y dilución del sulfúrico materia prima.

La concentración del H_3PO_4 se efectúa en evaporadores de múltiple efecto, a vacío y con circulación forzada, o por pulverización en torres recorridas de abajo arriba por gases calientes. Es difícil pasar del 54% P_2O_5 por la corrosión y por la elevada viscosidad del producto (1000-10 000 cP a la temperatura ordinaria) que dificulta la transmisión calorífica. Por eso, para eludir las superficies de calefacción, se evapora por inyección directa de gases de combustión (combustión sumergida) para conseguir concentraciones más altas. Con estos medios se puede llegar por vía húmeda al ácido superfosfórico, interesante por los ahorros de transporte o para sus aplica-

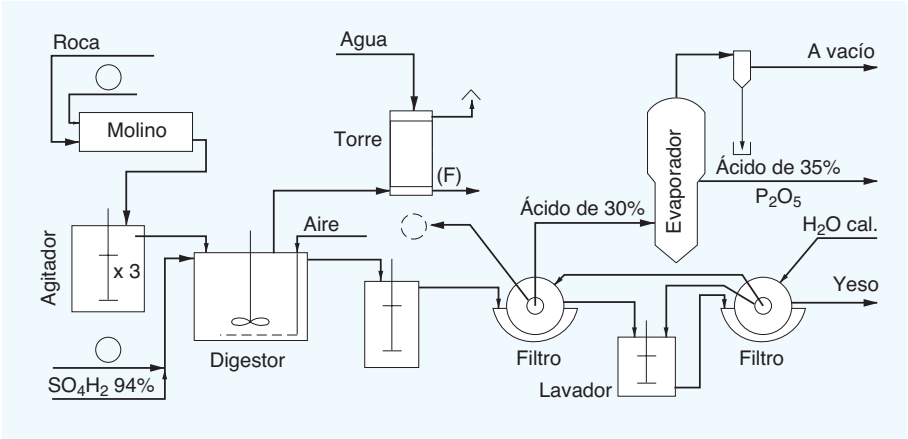


Figura 10.6 Diagrama de flujo de fabricación del ácido fosfórico (DORR). Los consumos por tonelada de ácido 35% son: 1175 kg de roca de 34% P_2O_5, 975 kg SO_4H_2 de 94%, 31 toneladas de H_2O refrig., 0,39 toneladas de vapor, 58 kWh y 0,9 hombres-hora.

ciones específicas en las que no se requiera gran pureza, como el ya citado super de alta concentración.

Durante la concentración del ácido fosfórico suelen formarse precipitados de yeso y fluosilicatos, así como posteriormente, durante el almacenamiento, de fosfatos de hierro y aluminio (por ejemplo, $(Al, Fe)_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4\ H_2O$). Ello no supone dificultad si el ácido se destina de inmediato a la fabricación de supertriple, pero sí en otras aplicaciones en competencia con el ácido térmico, especialmente si se desea transportar el fosfórico (55% P_2O_5). La eliminación puede conseguirse por sedimentación espontánea o ayudada por floculantes. También se han propuesto métodos para separar una fracción de ácido puro por extracción líquido-líquido con disolventes, dedicando el resto impuro a la obtención de supertriple.

En la obtención del H_3PO_4 por vía húmeda se presenta el peligro de contaminación ambiental por flúor. Los distintos compuestos residuales (HF, SiF_4, H_2SiF_6) se distribuyen en los productos. El sistema líquido retiene gran parte (55% en la disolución de H_3PO_4 y en las aguas de lavado), en el yeso queda el 29%, y se volatiliza el 16%. La captación del HF debe extenderse asimismo en este caso a los vapores generados en la concentración de ácido, donde se desorbe buena parte del contaminante, que es tratado posteriormente y puede ser aprovechado de forma similar a la indicada con anterioridad.

En Israel, por la carencia de materias primas para fabricar H_2SO_4 y la disponibilidad de HCl residual de procesos petroleoquímicos, se ha desarrollado el ataque de la roca con este ácido. La diferencia fundamental es la aparición del calcio como $CaCl_2$ cosoluble con la disolución de fosfórico. Por ello, la separación del ácido se realiza por extracción líquido-líquido con alcoholes (*n*-butílico, isoamílico) o fosfato de tributilo. De la disolución alcohólica se extrae el ácido con agua, lográndose un ácido diluido (15% P_2O_5) pero puro, que es posible concentrar sin mayores problemas que los de corrosión, agravados por la presencia de HCl.

10.2.4.3 Ataque con ácido nítrico (nitrofosfatos)

El ácido nítrico puede realizar asimismo el ataque de la roca fosfórica según:

$$3\ Ca_3\ (PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 20\ HNO_3 \dashrightarrow 6\ H_3PO_4 + 10\ Ca\ (NO_3)_2 + 2\ HF$$

La separación del nitrato cálcico, soluble a la temperatura de reacción (50-60 °C), se consigue en un 60% por cristalización de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ al enfriar a 15-20 °C, pudiéndose elevar al 85% a – 5 °C. El nitrato así separado puede transformarse en nitrato amónico según:

$$Ca\ (NO_3)_2 + 2\ NH_3 + CO_2 + H_2O \dashrightarrow 2\ NH_4NO_3 + CaCO_3$$

También se ha propuesto sustituir el calcio por potasio mediante resinas cambiadoras de ion, regenerables con KCl, con lo que se consigue una disolución que contiene fósforo, nitrógeno y potasio. Es posible asimismo precipitar el calcio como sulfato por adición de $(NH_4)_2SO_4$ ó K_2SO_4.

Evidentemente en ningún caso se puede eliminar totalmente el nitrato, por lo que no ha prosperado la obtención de ácido fosfórico por esta vía, derivándose hacia la preparación de los llamados "nitrofosfatos". Se trata de productos de composiciones N/P muy variables, en los que se utiliza la amoniación de los productos del ataque de la roca tras la cristalización del $Ca(NO_3)_2$ según:

$$6\ H_3PO_4 + 4\ Ca(NO_3)_2 + 2\ HF + 11\ NH_3 \dashrightarrow$$
$$\dashrightarrow 3\ CaHPO_4 + 3\ NH_4H_2PO_4 + 8\ NH_4\ NO_3 + CaF_2$$

Según la relación Ca/P en la roca y el pH de trabajo (proporción de NH_3) puede conseguirse la sustitución total o parcial de fosfato bicálcico por monocálcico o la desaparición del fosfato amónico. También es posible no pasar por la cristalización del nitrato cálcico, agregando ácido fosfórico de otras procedencias para conseguir composiciones similares a las anteriores.

La obtención de "nitrofosfatos" se beneficia de que el nítrico es simultáneamente agente para el ataque de la roca y aportador de nitrógeno nutriente, así como de que ataca fácilmente a todas las fosforitas, —incluso las ígneas—, sin que se precise molerlas al grado de finura exigido en la reacción con sulfúrico. En cualquier caso su competitividad con otros fertilizantes de dos o tres nutrientes depende de los precios del HNO_3 (vinculados a los del NH_3, muy variables) y del H_2SO_4 (derivados de la disponibilidad de azufre o sulfuros metálicos).

10.2.4.4 Competencia entre los ácidos húmedo y térmico

Aunque lo común es que el coste del fosfórico de vía húmeda sea inferior al térmico (aproximadamente un tercio más barato, referido a la unidad P_2O_5), no es posible definir inequívocamente la decisión en un sentido, en tanto depende de la conjunción de muchos factores. Son éstos:

- La calidad de la fosforita. Así, rocas de baja riqueza en P_2O_5 y, por ejemplo, muy calizas, perjudican al tratamiento vía húmeda por el consumo inútil de ácido sulfúrico.
- El tamaño y consistencia de la roca. Los trozos grandes y resistentes no precisan ser agregados para su alimentación al horno eléctrico y, por el contrario, habrían de ser molidos para el ataque con ácido.

- El coste de la energía eléctrica. Esto está vinculado a la existencia de una gran potencia instalada, nuclear, por ejemplo, en el caso de Francia, o a la disponibilidad de energía hidroeléctrica, caso de los países nórdicos.
- El precio del sulfúrico. Según la cotización del azufre o la disponibilidad de esta materia prima o de sulfuros metálicos.
- El coste de los fletes. Si es alto beneficia al transporte de ácido muy concentrado o, incluso, de fósforo, fácilmente transformable en fosfórico.

Todo ello al margen de que, según se indicó, para determinadas aplicaciones resulta prácticamente obligado utilizar ácido térmico.

10.2.5 Fosfatos amónicos

De los tres posibles ortofosfatos amónicos se producen los mono y di-, dado que el tri- es inestable. Tienen gran importancia agronómica por su alta riqueza en nutrientes, al poder alcanzarse fórmulas con 18% de N y 46% de P_2O_5 para el fosfato diamónico (FDA) y 11% de N y 55% de P_2O_5 para el fosfato monoamónico (FMA).

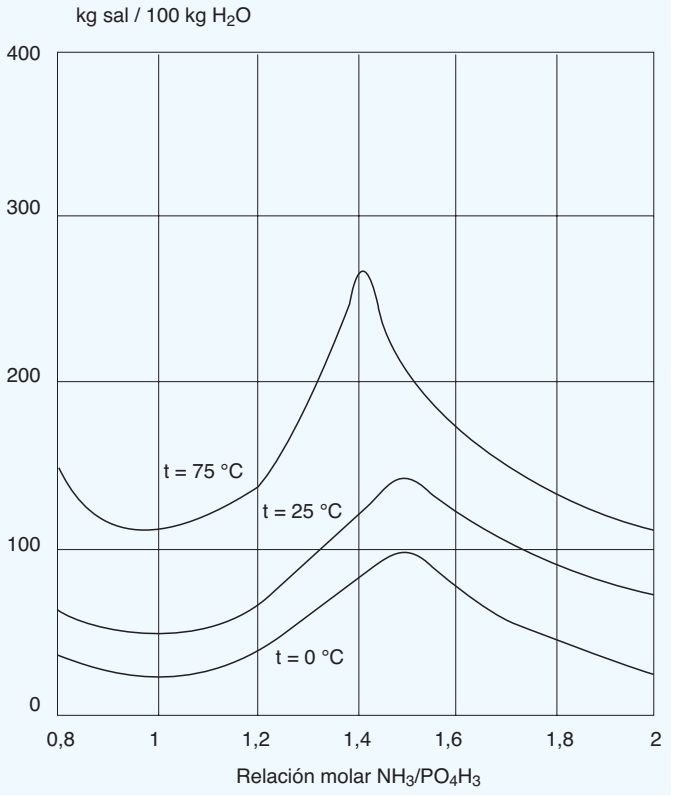


Figura 10.7 Variación de la solubilidad de los distintos fosfatos amónicos.

En la obtención de ambos, para facilitar la separación de los fosfatos sólidos del medio acuoso de reacción entre la disolución de fosfórico y el amoníaco vapor se aprovecha que la solubilidad de las sales de proporción intermedia entre los dos fosfatos es mayor que la de éstos, según se aprecia en la figura 10.7. Para obtener el FDA se hace reaccionar el amoníaco con el ácido (40% P_2O_5) en la relación 1,4, aprovechando el calor de reacción para obtener una pasta poco húmeda (20% de agua) que se amonia en un granulador hasta la relación 2, con lo que el nuevo calor liberado lleva hasta sequedad. En la figura 10.8 se esquematiza este procedimiento.

En el caso del FMA puede operarse según dos posibilidades:

– Preneutralizar a la relación 0,6 y amoniar en el granulador hasta 1.
– Preneutralizar en forma similar a la obtención de FDA, añadiendo ácido fosfórico en el granulador para disminuir la relación a 1.

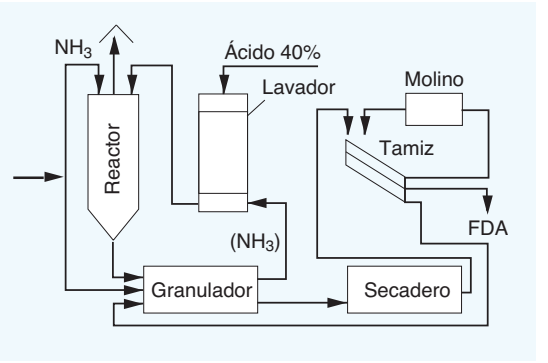


Figura 10.8 Método TVA para fabricar fosfato diamónico granulado.

También es posible obtener polifosfato amónico por combinación del amoníaco con ácido del 54% P_2O_5 en un solo reactor, lográndose un producto con riqueza 12% de N y 58% de P_2O_5.

Las impurezas del ácido de vía húmeda favorecen la granulación, que se completa frecuentemente mezclando los fosfatos amónicos con otros compuestos de nitrógeno, urea o sales amónicas (sulfato, cloruro o nitrato).

10.2.6 La industria española de los compuestos de fósforo

Los datos fundamentales del sector de fertilizantes y ácido fosfórico en España se ofrecen en la tabla 10.1. De ellos se deduce la importancia de la fabricación de ácido fosfórico, evidentemente vinculada a nuestra tradición como fabricantes de sulfúrico, dedicándose buena parte a la exportación, así como que el importante consumo de fosfatos amónicos se apoya considerablemente en la importación, como consecuencia de la baja competitividad del amoníaco español.

La consideración de estos datos respecto a la situación pasada explica la obligada reconversión del sector de fertilizantes y la evolución de los hábitos de la demanda hacia los productos de mayor riqueza en nutrientes. Así, en diez años las plantas de super simple se han reducido de 22 a 14 , y el consumo de este producto descendió de 260 000 a 190 000 toneladas de P_2O_5/año. Por el contrario, se pasó de 2 a 3 plantas de super triple, con un

Tabla 10.1 Sector de fertilizantes y ácido fosfórico en España. Datos fundamentales en toneladas P_2O_5 (1988).

Producto	Plantas	Capacidad fabricación	Producción	Consumo
Super simple	14	335 000	182 000	190 000
Fosfórico (vía húmeda)	3	590 000	560 000	295 000
Super triple	3	115 000	57 000	73 000
Fosfatos amónicos	3	302 000	155 000	250 000

crecimiento en el consumo de 24 000 a 73 000 toneladas de P_2O_5/año, y el consumo de fosfatos amónicos se elevó de 170 000 a 250 000 toneladas de P_2O_5/año.

Al margen de lo anterior, existe una pequeña producción de fosfórico térmico (a partir de fósforo importado) que se cifra en 8000 toneladas de P_2O_5/año, así como de fosfato bicálcico en 120 000 toneladas/año. Ambos productos se destinan a aplicaciones no fertilizantes.

10.3 FERTILIZACIÓN Y FERTILIZANTES

10.3.1 Los nutrientes de los vegetales

Aun cuando la utilización de abonos naturales (estiércol, basuras, etc.) se remonta a la antigüedad, fueron Liebig (Alemania) y Lawes (Reino Unido) quienes descubrieron casi simultáneamente, en la primera mitad del siglo XIX, que las plantas necesitan para su desarrollo de ciertos elementos químicos que han de componer sus tejidos estructurales o de reserva y/o participar en sus funciones fisiológicas. Estos 16 elementos se recogen en la tabla 10.2, donde se indica que las plantas toman sus "constituyentes" masivos (C, H y O) del aire y del agua. Entre los demás, que han de estar en el suelo, se encuentran varios de los que se necesitan cantidades importantes, aunque pequeñas (macronutrientes) y otros de los que sólo se precisan cantidades mínimas (oligoelementos o micronutrientes). Aquí se tratará sólo el N, el P y el K, por su destacado interés industrial entre los del primer grupo.

La necesidad de aportar fertilizantes surge del concepto de *factor limitante* o *esencial* para el desarrollo de las plantas, entendido como cualquier circunstancia (agua, luz, temperatura, nutrientes) que condiciona dicho desarrollo. Evidentemente, el C, el H y el O nunca deben ser limitantes, dado su origen. No ocurre así con el N, aunque ciertos microorganismos que viven en simbiosis en las raíces de algunas plantas —leguminosas— sean capaces de captarlo del aire y cederlo, combinado, al vegetal.

Todos los demás elementos y el propio N se incorporan a las plantas mediante la absorción radicular de las cantidades disueltas en el agua del suelo. Cosecha tras cosecha estos elementos son extraídos y llegan a agotarse, especialmente algunos de ellos, por lo que hay que reponerlos directamente al suelo por adiciones convenientes (fertilización), o renunciar al cultivo (barbecho) durante un tiempo suficiente para que los agentes atmosféricos y los microorganismos del suelo movilicen las reservas insolubles del terreno y descompongan los residuos de cosechas anteriores

Tabla 10.2 Elementos químicos esenciales para las plantas.

En cantidades relativamente grandes		En cantidades pequeñas
Del aire, como CO_2, o del agua del suelo	**De los sólidos del suelo**	**De los sólidos del suelo**
Carbono	Nitrógeno	Hierro
Hidrógeno	Fósforo	Manganeso
Oxígeno	Potasio	Boro
	Calcio	Molibdeno
	Magnesio	Cobre
	Azufre	Cinc
		Cloro

(rastrojos) y pasen los elementos nutrientes que poseen a formas solubles, asimilables.

De los elementos esenciales, la ciencia de la fertilización del suelo se ocupa principalmente del N, el P y el K. Estos tres elementos, además de otras funciones, participan muy activamente en el proceso de fotosíntesis clorofílica. Los restantes son de consumo menor, y si no se encuentran en cantidades suficientes en el suelo, éste se corrige de vez en cuando mediante enmiendas que los aporten.

En el ámbito científico de la Química Agrícola, el objetivo de la fertilización del suelo va más allá de la superación del carácter limitante y puede añadir los siguientes objetivos:

- Favorecer el adecuado crecimiento, no sólo por aumento de la masa vegetal, sino por regulación del desarrollo preferente de ciertas partes de la planta.
- Aumentar la producción, bien de los órganos vegetativos (p. ej. las hojas), bien de los generativos (p. ej. los frutos).
- Mejorar la calidad de la planta o de sus frutos (mayor valor en el mercado por su aspecto o propiedades nutritivas), o su resistencia frente a influencias nocivas (escasez o salinidad del agua, plagas, etc.)

La incorporación de los fertilizantes al terreno ha de efectuarse en formas químicas solubles en agua o, al menos, solubilizables por el jugo de las raíces o por el quimismo del suelo. Se consideran como asimilables los principios solubles en agua o en disolución diluida de citrato amónico. Los primeros, de manera inmediata, y los segundos a más largo plazo.

El nitrógeno[1] se adiciona:

a) Como ion NO_3^-, de absorción muy rápida. La forma química del fertilizante es $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$.

b) Como ion NH_4^+, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, o disolución acuosa al 25% de NH_3.

[1] Se recordará que con la lluvia se incorporan a la tierra de manera natural unos pocos kilogramos de HNO_3, NH_3, NH_4NO_3 por hectárea, producidos por reacciones desencadenadas por el rayo en los gases del aire (ver capítulo 3). También contienen principios nitrogenados los meteoritos que se estima caen sobre la superficie de la Tierra en cantidad de varios millones de toneladas al año, en gran parte en forma de polvo.

c) Como NH_3 gas (que con la humedad del terreno pasa a NH_4^+) inyectado mediante rejas asurcadoras especiales a cierta profundidad para evitar pérdidas y molestias.

d) En forma orgánica en general (abonos orgánicos, como estiércol, harina de peces, *composto*, etc.), y amídica en particular [$(NH_2)_2CO$, $CaCN_2$].

El fósforo se incorpora en varias formas de ion fosfato ácido, principalmente como $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ y $NH_4H_2PO_4$, aunque también se aplican ácidos fosfóricos o superfóricos disueltos en el agua de riego.

El potasio se incorpora como ion, corrientemente en las formas de KCl, K_2SO_4 y, a veces, KNO_3.

Se aprecia así que algunos de los fertilizantes químicos son dobles o *binarios*, pues contienen más de un principio nutriente, como el fosfato amónico y el nitrato potásico. Otros, como la urea, son sencillos o *monarios*. Mezclando varios de los productos monarios y binarios se pueden obtener abonos triples o *ternarios*, que llevan los tres elementos nutrientes esenciales.

Los abonos ternarios se conocen comercialmente con la sigla NPK; esta designación se complementa con la expresión cuantitativa del contenido en cada uno de los principios nutrientes, establecida convencionalmente según: el N como tal elemento, el P como P_2O_5 y el K como K_2O, aun cuando los nutrientes no estén en estas formas químicas. Un abono "NPK 10:12:15" es un abono ternario que contiene 10% N, 12% P_2O_5 y 15% K_2O; en total, 10 + 12 + 15 = 37% de materia nutriente o agrícolamente activa. El KNO_3 es un abono binario NK, cuya "fórmula" comercial será 14:0:46, con un total de elementos nutrientes 14 + 0 + 46 = 60%.

No ha llegado a demostrarse que exista una determinada relación óptima N:P:K. Por tanto, ésta debe elegirse en función de las necesidades de cada aplicación, derivadas fundamentalmente de la asociación planta-suelo-clima, y determinarse por el concepto de nutriente limitante y por el aprovechamiento de cada nutriente, sensiblemente distinto para cada uno de ellos, así como lo son sus estabilidades en el suelo. El aprovechamiento de los principales nutrientes oscila entre el 50 y el 60% para el N, el 5 y el 25% para el P y el 40 y el 70% para el K.

El progresivo conocimiento de las bases científicas de la fertilización ha hecho que las proporciones de nutrientes en los fertilizantes varíen a lo largo del tiempo. Datos estadísticos a este respecto se recogen en la tabla 10.3 para el caso de un país con agricultura tecnificada (República Federal Alemana) y el conjunto del mundo.

Tabla 10.3 Variación a lo largo del tiempo de las proporciones de nutrientes en los fertilizantes.

	Año	N	P_2O_5	K_2O
RFA	1936/38	1	1,3	1,9
	1954/57	1	1,1	1,8
	1970	1	0,8	1,0
	1975	1	0,7	1,0
Todo el mundo	1951	1	1,4	1,1
	1956	1	1,2	0,9
	1965	1	0,9	0,6
	1975	1	0,6	0,5

La tendencia moderna de la industria química de fertilizantes es suministrar al agricultor los productos en forma triple y concentrada. Parece que los resultados agrícolas son mejores, quizá por efectos sinérgicos entre los tres nutrientes, a lo que ha de sumarse la economía de transporte a causa de su gran concentración.

El carácter no binario o la baja riqueza de muchos compuestos químicos de actividad fertilizante es la causa de su pérdida de cuota en este mercado. Así, el sulfato amónico (con sólo 21% de N) disminuyó del 30 al 15% su incidencia en el mercado mundial del nitrógeno, durante la década de los sesenta, mientras que el superfosfato simple (15% P_2O_5) bajó, dentro del mercado del fósforo y en el mismo periodo, del 70 al 30%.

10.3.2 El suelo agrícola

El abono ha de actuar a través del suelo, que es un medio complejo y activo desde los puntos de vista químico, físico, fisicoquímico y biológico. Lo forman:

- *Arcilla*: aluminosilicato de carácter coloidal (tamaño de grano inferior a $2 \cdot 10^{-3}$ mm) que por su estructura íntima pueden ser de tipo caolínico, montmorillonítico o illítico[1].
- *Componentes sólidos más gruesos*, como el limo ($2 \cdot 10^{-2}$ a $2 \cdot 10^{-3}$ mm), partículas de caliza y Fe_2O_3 y Al_2O_3 hidratados, que dan porosidad.
- *Materia orgánica* procedente de la descomposición de residuos vegetales y animales. Una forma especialmente valiosa a que conduce la descomposición de estos residuos es el *humus*, de carácter coloidal negativo, con importante papel en la fertilización y conservación de los suelos y de su porosidad. Dentro de la materia orgánica, aunque biológica, son importantísimos los microorganismos, que hacen del suelo un sistema viviente. Aparte hongos y algas, en un gramo de suelo arcilloso hay unas $5 \cdot 10^5$ bacterias, población veinte veces mayor si el suelo ha sido bien abonado.
- *Aire y agua* que dan al suelo la necesaria porosidad. El agua puede ser higroscópica, de imbibición, capilar e intersticial.

La planta extrae los principios de la fase líquida —agua— que moja el suelo, y en la que la concentración de nutrientes guarda un doble equilibrio de reparto con la planta y el complejo edáfico. En la figura 10.9 se da un esquema de la absorción de los fertilizantes por la planta. Al abonar (1) aumenta la concentración de nutrientes en la fase líquida, lo que fuerza su adsorción (2) por la superficie activa del suelo. A medida que la planta va necesitando más nutrientes los absorbe (3) del medio líquido, y al empobrecerse éste se desorbe del suelo (4) la cantidad correspondiente, hasta restablecerse el equilibrio.

El suelo de cultivo es, pues, fisicoquímicamente activo. Su actividad se explica por las propiedades particulares del "complejo arcilloso" en el que se fundamenta la fertilidad, precisamente por su capacidad para retener iones y coloides y para cambiarlos con los del medio según leyes hoy bien conocidas. La figura 10.10 , aunque muy esquemática, da idea de la compleja estructura que puede llegar a tener una partícula elemental de arcilla montmorillonítica (formada por un plano de alúmina —gibbsita— entre dos de sílice hidratada) cuando su esqueleto se rellena y el complejo edáfico se recubre de iones de cambio.

[1] Recuérdese la estructura de estos complejos (Cap. 6). La separación de las capas iónicas de SiO_2 y Al_2O_3 es de 2,8 Å en la caolinita, de 4,4 a 16,2 Å en la montmorillonita y de 5-7 Å en illita (y vermiculitas).

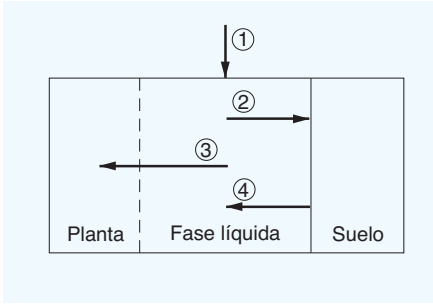


Figura 10.9 Absorción diferida de los fertilizantes por la planta.

Los iones retenidos en el exterior (C y A en la figura 10.10) son "iones de cambio", porque siguiendo el juego de afinidades pueden ser cambiados reversiblemente, equivalente a equivalente, con otros que lleve la disolución en contacto. La capacidad de retención iónica de un suelo —propiedad fundamental para que los nutrientes no se pierdan por percolación o drenaje— se expresa en equivalentes-mg/100 g de suelo. La caolinita tiene un índice de 10; la montmorillonita de 100; las illitas y vermiculitas de 40-130; y el humus de 400.

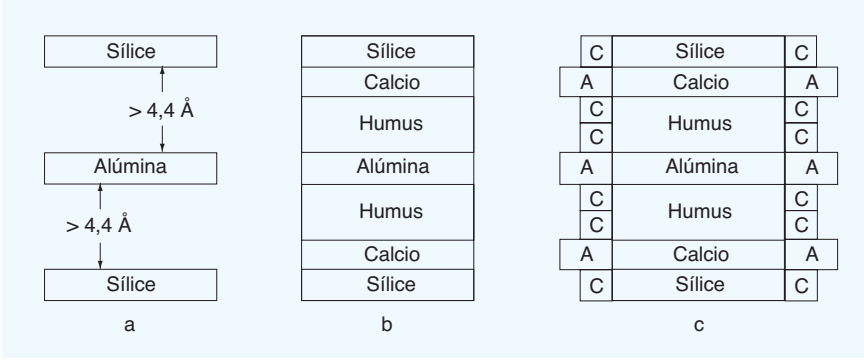


Figura 10.10 Esquema de la estructura de las partículas activas del suelo agrícola. *a*) Montmorillonita (elemento de estructura); *b*) Complejo arcilla-humus-calcio (compuesto edáfico perfecto); *c*) Complejo arcilla-humus-calcio con cationes (C) y aniones (A) de cambio retenidos.

Para que se forme el complejo arcilla-humus-calcio, fundamental para una buena fertilidad del suelo, ha debido existir en algún momento humus y iones calcio en cantidad suficiente para rellenar los espacios interiores del complejo sílice-alúmina[1]. Se dice entonces que la arcilla está saturada. Los iones o coloides retenidos en el interior de la estructura arcillosa —como el Ca^{2+} y el humus en el complejo—, no son de cambio o son de un cambio muy difícil; de ahí la estabilidad del complejo húmico-arcilloso-calizo. Si un suelo no satu-

[1] El diámetro iónico del Ca^{2+} —sin solvatar— es de 2,12 Å.

rado se abona con fosfato y potasa, por ejemplo, los iones nutrientes PO_4^{3-} y K^+ son retenidos en las posiciones libres del interior no ocupadas por humus o calcio y, como de ahí no son fácilmente movilizables, se pierden para la fertilización por la imposibilidad de pasar, primero a la fase líquida y de ahí a la raíz. Sólo la meteorización del terreno, por labranzas repetidas, puede hacer que estos iones nutrientes sean en parte puestos al exterior en condiciones de cambio, por fractura del edificio arcilloso. Entonces, el CO_3^{2-} y el humus que aporte el abonado orgánico o el barbecho cambian con el PO_4^{3-} y lo movilizan, y el Ca^{2+} con el K^+ con igual resultado. Estas adiciones complementarias de calcio y de humus se llaman "enmiendas"; no tienen por objeto remediar una situación carencial periódica, como el abonado, sino corregir una condición indeseada.

Los suelos lateríticos y podsólicos (propios de climas lluviosos y sin arbolado, terrenos lavados) son ricos en alúmina y hierro. La polaridad positiva de estos constituyentes hace que fijen establemente las adiciones de fosfatos fertilizantes, con lo que éstos pierden su eficacia para la cosecha. Para movilizar este fósforo hay que enmendar con humus que, al tener más afinidad que el PO_4^{3-} para aquellos constituyentes, desplaza a éste del compuesto óxido-fosfato y lo deja en condiciones de ser absorbido por las raíces o fijarse en forma reversible en la superficie del complejo arcilloso.

La poca afinidad de los iones NO_3^-, SO_4^{2-} y Cl^- hace que apenas se retengan en la tierra de labor; penetran, pues, en profundidad por efecto de la lluvia o riego y se pierden (NO_3^-) si la penetración es más honda que la zona de raíces.

10.3.3 Metabolismo de los abonos

El NO_3^- no se adsorbe por el complejo arcilloso-húmico-calizo, luego las raíces han de captarlo directamente del agua del suelo; y si la planta no está en condiciones de absorberlo se pierde por filtración. Empleado en el momento adecuado, es de efecto rápido. Su carácter oxidante vitaliza la savia, activa la fotosíntesis, es antiviriásico y evita la asfixia radicular.

El NH_4^+ (d = 2,86 Å) puede ser asimilado en algunos casos directamente por las raíces pero, al ser un catión, es fijado por el coloide del suelo, que lo inmoviliza hasta que progresivamente pasa a NO_3^- por efecto de los microorganismos aerobios (nitrificación), los que necesitan una adecuada aireación, temperatura no baja, humedad y pH 6,5 (terrenos calizos). A temperaturas del suelo superiores a 25 °C se pierde amonio por volatilización. Los iones que acompañan al NH_4^+ en los fertilizantes químicos (SO_4^{2-}, Cl^-) no son retenidos por el suelo; ni tampoco el NO_3^-, que toman las raíces directamente de la fase disolución.

La urea y la cianamida cálcica no se absorben sino que antes son hidrolizadas por las bacterias y enzimas que las transforman con relativa lentitud en $(NH_4)_2CO_3$ ó formas químicas parecidas. A su vez, el CO_3^{2-} se absorbe por el complejo —desplazando a la fase líquida iones PO_4^{3-} por ejemplo— y el NH_4^+ sufre la nitrificación que lo hace asimilable por las raíces. En ciertas condiciones de humedad, temperatura y pH las pérdidas de nitrógeno con estos abonados pueden ser elevadas.

El N orgánico detrítico de animales o vegetales, o de basuras fermentadas, necesita ser degradado para ser absorbido por las raíces. Sólo las plantas que tienen hongos simbióticos (micorrizas) en las raíces lo aprovechan directamente.

Los fosfatos se ionizan en contacto del agua y los iones (PO_4^{3+}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$) se adsorben reversiblemente por el complejo arcilloso y/o se transforman como se ha indicado.

El potasio (d = 2,66 Å) es adsorbido reversiblemente por el complejo arcilloso húmico y se restituye a la fase líquida a medida de las necesidades del vegetal y por cambio de Ca^{2+}.

10.3.4 Enmiendas del suelo

Los suelos descalcificados se acidifican (cambio de Ca^{2+} por H^+). Esta situación se corrige mediante el "encalado" con cal como agente de enmienda[1]. Pero el Ca es también nutriente, particularmente para algunas especies, como la alfalfa, la remolacha y la cebada, cuyo cultivo exige incorporar calcio al terreno y, por supuesto, un pH algo superior a 7.

Los suelos demasiado alcalinos deben esta propiedad a la retención de Na_2CO_3; el Na^+ proviene de la sal y el CO_3^{2-} de las transformaciones microbianas y del aire. Estos suelos se enmiendan al fertilizarlos con $(NH_4)_2SO_4$, porque el amonio desplaza al sodio, o por tratamiento con yeso:

$$2\ (\text{arcilla-Na}) + SO_4^{2-} + Ca^{2+} \xrightarrow{\text{cambio}} (\text{arcilla})_2\text{–Ca} + SO_4^{2-} + 2Na^+$$

y los iones del sulfato sódico se eliminan por avenamiento o drenaje.

La falta de porosidad se enmienda con tratamientos mecánicos, modificando el pH o corrigiendo el defecto de materia orgánica.

Para la incorporación de materia orgánica con estos efectos se han propuesto modernamente las resinas polielectrolíticas, como la "krilium". Tiene un gran interés como enmienda orgánica el llamado *composto*, que es el producto resultante de la fermentación aerobia de las basuras (previa eliminación de los residuos metálicos, papel, etc.) o de lodos de depuradora de aguas residuales. La fabricación de *composto* tiene la doble ventaja de poder enmendar orgánicamente los suelos, cada vez más empobrecidos de materia orgánica, y dar salida útil a la creciente cantidad de basura doméstica producida en las grandes ciudades (casi 1 kg/habitante/día, en sociedades desarolladas).

10.3.5 Los abonos químicos

Es tarea de la industria química ofrecer a la agricultura los productos fertilizantes que precisa a un ritmo cada vez mayor. De esta forma se han visto desplazados en el consumo algunos —escasos— productos naturales de baja riqueza nutriente y cuyas producciones serían absolutamente incapaces de cubrir las demandas actuales. Tal es el caso del Nitrato de Chile ($NaNO_3$), que en el año 1925 aportó la tercera parte del nitrógeno fertilizante y cuya contribución es hoy día insignificante, tras el logro de la fijación del nitrógeno atmosférico.

La tendencia actual en todo el mundo es producir abonos ternarios NPK, de fórmulas que oscilan entre (3-25)% N, (5-22)% P_2O_5, (5-32)% K_2O, cada una de las cuales tiene su aplicación según los terrenos, los climas y las clases de cultivos. Aparece hoy como característica de estas formulaciones su alta concentración en prin-

[1] Para calcular las enmiendas de cal se agitan 100 g de suelo con 500 cm^3 de solución N/50 $Ca(CO_3H)_2$. El descenso de concentración en bicarbonato cálcico —por reacción con el ácido del suelo— se refiere a $CaCO_3$ ó CaO y así se calcula la cantidad de enmienda, teniendo en cuenta que una hectárea contiene unas 2500 toneladas de suelo. Éste es el método de Hutchinson y Mac Lennan.

cipios nutrientes, que lleva aneja la economía de transporte por unidad nutriente. Así, alguna de las composiciones citadas alcanzan hasta un 55% de riqueza, cifra que no admite comparación con el 15% P_2O_5 del superfosfato simple que, además, aporta un solo nutriente.

La formulación de estos abonos se obtiene por mezcla de sales, alguna de las cuales puede aportar más de un elemento nutriente, caso de los fosfatos amónicos o del nitrato potásico. La mezcla dosificada de todas ellas, a la que a veces se incorporan micronutrientes, se granula en húmedo y luego se seca y se tamiza para obtener una fracción media de partículas casi esféricas de 1-3 mm, que se ensaca, unos finos que vuelven al tambor de granulado y unos gruesos que se muelen y siguen igual camino.

En definitiva se trata de conseguir un producto uniforme y de fácil manejo por el agricultor, para lo que debe fluir bien por los sistemas (tolvas, tornillos, cintas) de transporte en el almacenamiento, el transporte y la puesta en tierra por medio de sistemas mecánicos. Pero aunque esta es, todavía, la forma más habitual de presentación de los fertilizantes en el mercado, se van haciendo hueco en la demanda otras variantes que se comentan seguidamente.

10.3.5.1 Fertilizantes líquidos

Son varias las ventajas que justifican la aplicación de los fertilizantes en forma líquida:

- Facilidad para el transporte y puesta en tierra.
- Integración en el agua de riego y aplicación gradual en riegos por goteo.
- Cómoda incorporación de micronutrientes, pesticidas, etc.
- Eliminación de los problemas de higroscopicidad.

Se incluyen bajo el concepto de fertilizantes líquidos productos químicos en este estado, disoluciones acuosas y suspensiones estables. Los más corrientes actualmente son:

- *amoníaco anhidro* que, como ya se indicó, se "inyecta" en el suelo a unos 30-40 cm de profundidad mediante rejas especiales;
- *disoluciones acuosas* de amoníaco, ácido fosfórico, fosfatos y polifosfatos amónicos, urea, nitrato amónico, etc.;
- *suspensiones* de fertilizantes cristalinos en sus disoluciones acuosas saturadas, de fosfatos amónicos, entre otros.

El ritmo de crecimiento relativo en el uso de esta modalidad de fertilización viene siendo muy superior al del mercado global de los nutrientes.

10.3.5.2 Fertilizantes de acción gradual

Se estima que casi la mitad de los nutrientes aportados a la agricultura de todo el mundo no son aprovechados por las razones que se citan más adelante, lo que supone un enorme coste y ha generado el fenómeno de la "contaminación difusa" de las aguas naturales, especialmente grave en los acuíferos subterráneos y en las masas de agua continentales, al ser determinante de la eutrofización ya comentada.

Por ello, la industria de fertilizantes investiga permanentemente sobre nuevos compuestos fertilizantes que actúen de forma más racional, denominados de "acción diferida", es decir, que aportan los nutrientes poco a poco, cuando lo demanda la biología de la planta, no de golpe, tal como se aprecia en la figura 10.11.

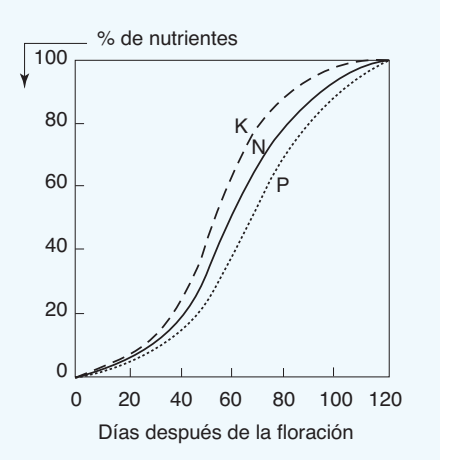


Figura 10.11 Absorción de nutrientes por el maíz, en función del tiempo.

La causa del bajo aprovechamiento se debe a la acción de *lavado* por el agua de riego o de las lluvias (caso del riego permanente de césped o de las diarias, breves pero intensas, lluvias tropicales); a la *volatilización*; a la *inmovilización* de los nutrientes por reacciones con componentes del terreno que los insolubilizan y a la *desnitrificación* biológica.

Las soluciones actuales para evitar el arrastre por el agua o la asimilación son:

1) *Emplear fertilizantes de lenta disolución*. Se usan polímeros urea-formol (38% de N) con mayor contenido en urea (1,5/1 frente a 1/1 aproximadamente) y menor grado de polimerización que las resinas aminoplastos, fácilmente degradables por los microorganismos del suelo para movilizar el N. Los efectos se aprecian en la tabla 10.4 donde se indican los ritmos de aprovechamiento (%).

Tabla 10.4 Aprovechamiento (%) de los fertilizantes de lenta disolución.

Producto	3 semanas	6 semanas	12 semanas	26 semanas
Sulfato amónico	80	83	87	89
Ureaformas	16	32	39	60
Resinas urea-formol	2	3	4	5

Se han propuesto otros productos, como el CDU (crotonilideno diurea); triazinas (melamina, ácido cianúrico, ammelina, ammelida), con 32-66% N; el IBDU (isobutileno diurea), obtenido por condensación de urea y ácido isobutírico de la que resulta un producto no higroscópico, con 31% N; la oxamida (oxalamida), con 32% N; la lignina amoniacal; y los fosfatos metalamónicos, en los que el metal puede ser Mg, Cu, Co, Fe, Zn, y que sólo presentan de 6 a 9% N.

2) *Recubrir los abonos granulados* con capas protectoras de ceras (naturales o artificiales —politeno— más baratas) estabilizadas contra el ataque de los microorganismos del suelo; o con polvo de azufre, en el caso de la urea; o con mezclas de ceras y asfaltos. Estos recubrimientos o encapsulados evitan la rápida solubilización de los gránulos, y si se emplean capas de espesores diversos se puede obtener la deseada regularidad de incorporación.
3) *Potenciar el uso de abonos orgánicos*, que tienen por su naturaleza acción diferida, como estiércol, gallinaza, y *composto* obtenido por estabilización de basuras o lodos de depuradora.
4) *Inhibir* o *rebajar* el poder nitrificante de los suelos para frenar la transformación $NH_4^+ \dashrightarrow NO_3^-$. Se acude a compuestos tóxicos para las bacterias nitrificantes, que atenúan su multiplicación. El más divulgado es el "N-Serve" [2-cloro-6(triclorometil)piridina], que parece no tener acción sobre las enzimas que transforman la urea en NH_3, ni los NO_2^- en NO_3^-, ni sobre otros hongos a bacterias distintas a las encargadas de pasar el amonio a NO_2^- y NO_3^- (las nitrificantes). Se emplea en proporciones de 0,05-20 ppm.

De todas maneras, en términos generales se puede concluir que los abonos químicos no son la solución óptima para el abonado: por el consumo energético que supone su fabricación y transporte, por las grandes inversiones y costes implicados en su producción, distribución y utilización, por el escaso rendimiento de su captación por las plantas y por los problemas medioambientales que genera su fabricación y uso. Todo ello al margen del gran interés que tendría aplicar soluciones "naturales", como la rotación de cultivos, el barbecho, etc.

En lo que al N se refiere, se investiga actualmente en la disponibilidad de bacterias o enzimas complejas (nitrogenasa) capaces de fijar el nitrógeno del aire. Es lo mismo que hacen las bacterias del género *Rhizobium*, de las raíces de las leguminosas.

10.3.6 Cálculos de dosificación de abonos ternarios

El cálculo de las cantidades de materias primas necesarias para una determinada formulación se realiza con facilidad estableciendo el sistema de ecuaciones resultante de escribir los balances de materia correspondientes a cada componente nutriente más la ecuación del balance global.

10.3.7 La industria de fertilizantes en el mundo

El obligado recurso a los fertilizantes como forma de obtener mayores y mejores cosechas a nivel mundial, ha determinado un continuo crecimiento de su consumo y, lógicamente de su producción. La figura 10.12 refleja la evolución del consumo mundial de nutrientes real y previsto hasta fin del siglo. Debe destacarse que en este sector, tan ligado a la producción básica de alimentos, aparece también con claridad la

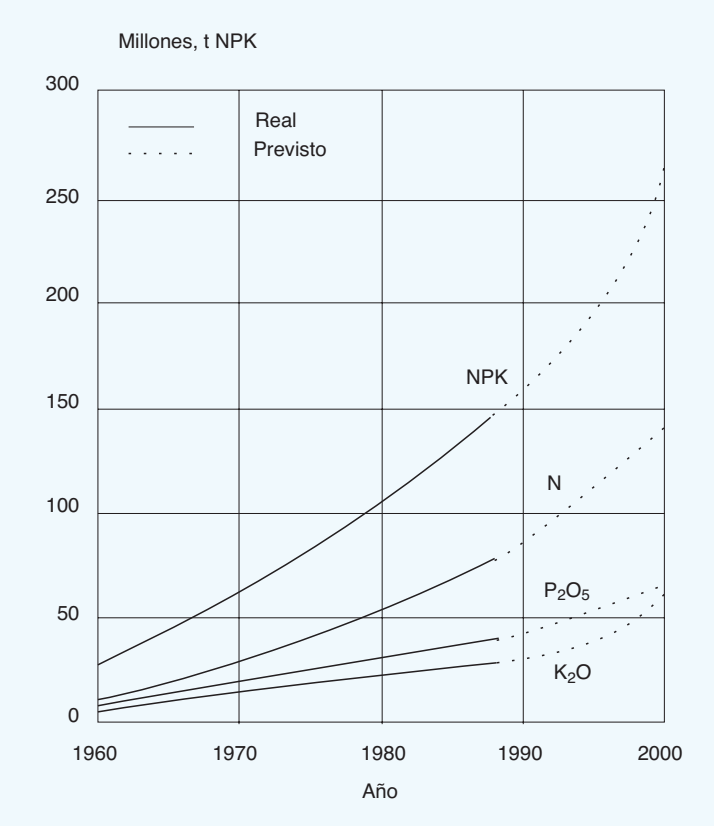


Figura 10.12 Evolución mundial del consumo de fertilizantes. Fuente: UNIDO (1978) y ANFFE (1990).

diferencia entre países desarrollados y en vías de desarrollo[1], según se aprecia en la figura 10.13 y en la tabla 10.5.

Algunos de los grandes parámetros socioeconómicos actuales relacionados con la agricultura y la demanda de alimentos —reducción de la población en los países desarrollados, excedentes agrícolas en USA y la UE, precaria situación económica en los países "del Este europeo" y crecimiento de la población en los países en vías de desarrollo— harán que los consumos en los países desarrollados crezcan menos que en el total del mundo.

[1] Según la clasificación de la ONU, países desarrollados incluye Estados Unidos y Canadá, Europa y la antigua USSR, Japón, Israel, Sudáfrica, Australia y Nueva Zelanda. Países en vías de desarrollo incluye el resto de América, Asia, África y Oceanía.

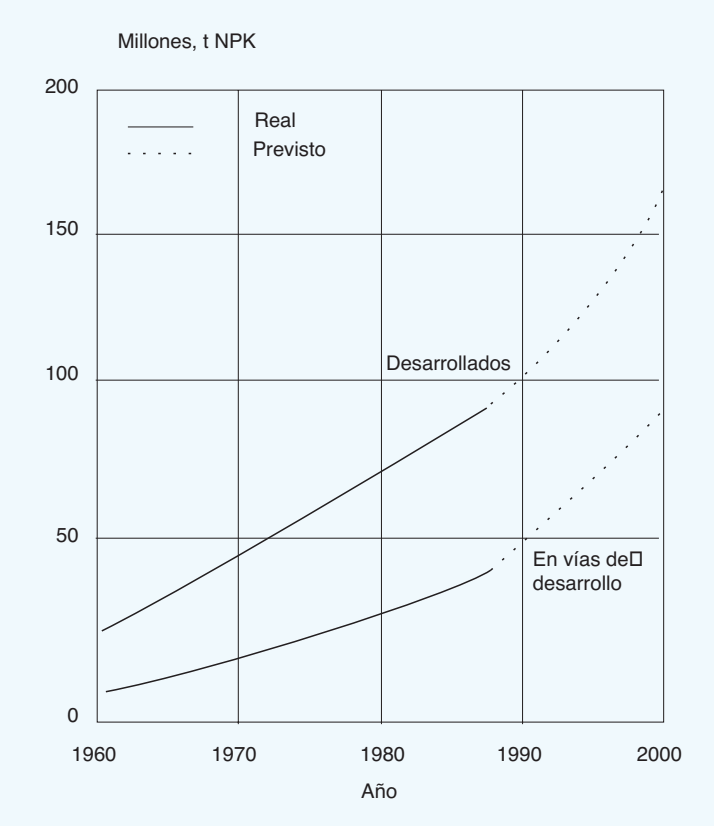


Figura 10.13 Evolución del consumo de fertilizantes en los países desarrollados y en vías de desarrollo. Fuente: UNIDO (1978) y ANFFE(1990).

Tabla 10.5 Consumo relativo de fertilizantes.

	kg/habitante		kg/hectárea	
Año	**Países desarrollados**	**Países en desarrollo**	**Países desarrollados**	**Países en desarrollo**
1974	58	6,7	109	22
1980	73	9,4	149	32
1990	100	14,1	225	55
2000	130	18,7	322	83

Tabla 10.6 Producción y consumo (en miles de toneladas) de fertilizantes en España (1989).

	N	**P_2O_5**	**K_2O**	**Total**
Producción	955	441	747	2143
Consumo	1121	530	343	1994

Así, la incidencia del consumo de los países de Europa Occidental (UE más Suiza, Austria y los Países Nórdicos), que era el 30% en 1965, ha descendido al 15% en 1988. En cuanto a las producciones, junto a su incremento global, que demanda importantes inversiones, se viene apreciando en la última década una tendencia a la implantación de nuevas instalaciones de producción en Asia, buscando —salvo en el caso de Japón— los bajos costes derivados de la proximidad a las materias primas energéticas (sobre todo para el N), la mano de obra barata, y el beneficio de la economía de escala en enormes instalaciones.

La necesidad de frenar los costes de producción, al ser los fertilizantes materiales de consumo "social", ha obligado a una reconversión del sector, realizada en los últimos veinte años, principalmente en los países desarrollados con instalaciones antiguas y pequeñas y, además, pobres en materias primas.

Ello ha determinado el cierre de muchas instalaciones, frecuentemente sin sustitución de la capacidad de producción, y la desaparición o concentración de las empresas propietarias, que han pasado a ser multinacionales. Así, en Europa Occidental, entre 1980 y 1989, la capacidad nominal ha descendido de 32 a 26 millones toneladas, y el número de plantas se ha reducido de 140 a 95. En cuanto a empresas, el mismo periodo ha visto un descenso de 56 a 29.

10.3.8 La industria española de fertilizantes

Aun cuando en este capítulo y en los relacionados con el nitrógeno y el potasio se han ofrecido datos parciales, interesa observar los globales de la tabla 10.6. (Ver página anterior.)

Respecto a los intercambios con el exterior son destacables por su volumen las importantes exportaciones de fosfórico, cloruro potásico y sulfúrico, este último muy relacionado con el sector, junto a las importaciones de amoníaco, urea, nitratos amónico y amónico cálcico y fosfatos amónicos.

En España también se ha producido la reconversión del sector de fertilizantes: El número de plantas de producción se ha reducido en el periodo de 1978 a 1988 de 85 a 56, y la concentración de empresas ha determinado la subsistencia de un número mínimo de ellas, de tal forma que la más importante controla más del 80% del negocio.

EJERCICIOS

1. Conocida la reacción de obtención de superfosfato de cal, justifíquese la concentración de ácido utilizada para su realización práctica.
2. ¿Por qué fragua la masa de superfosfato de cal? ¿Qué inconvenientes tiene este fraguado? ¿Se podría evitar?
3. Estímese por cálculo numérico la concentración que, en teoría, habría de tener el superfosfato de cal en P_2O_5 asimilable, y explíquese:
   a) ¿Qué contribuye a que tenga mucha menor concentración?
   b) ¿Qué técnicas se han propuesto para obtener fertilizantes fosfatados análogos al superfosfato, pero de mucha mayor concentración?
4. Trazar un diagrama de flujo de la obtención de fosfato monocálcico destinado a levaduras inorgánicas, para producir 30 toneladas/día de producto con 15% de CO_2 movilizable.
5. ¿Por qué es crítica la relación ácido/roca en la obtención de abonos fosfocálcicos? Definido un valor de esa relación, ¿qué ocurriría en la fabricación si la molturación de la roca fuera doblemente intensa? ¿Cómo podría corregirse, en principio, la situación creada por la sobremolturación?
6. El ácido fosfórico se obtiene unas veces por vía térmica y otras por vía acuosa. ¿Está justificada esta doble posibilidad de fabricación?
7. Explíquese la obtención de ácido fosfórico de 33% con el esquema de la figura 10.6. Con los datos de dicha figura, calcular el rendimiento en fosfórico y la cantidad de yeso que anualmente se acumulan en la escombrera de una fábrica de 250 toneladas/día de ácido. Calcular también la producción anual de ácido fluosilícico recuperado.
8. Si el coste del transporte es de 5 pesetas/tonelada · kilómetro y el coste de evaporación del ácido fosfórico de 54% a 70% P_2O_5 es de 550 pesetas/tonelada P_2O_5, ¿en qué caso interesa montar la instalación de concentración?
9. ¿Por qué las indicaciones del análisis químico usual no dicen casi nada respecto a la fertilidad de un suelo?
10. Esquematice las sucesivas etapas por las que ha de pasar el N amoniacal hasta su integración en la planta.
11. Si las plantas no asimilan el NH_3 ó el NH_4^+ más que en la forma NO_3^-, o sea, previa nitrificación, ¿por qué, sin embargo, no conviene siempre abonar con nitrógeno en forma nítrica?
12. ¿Hay alguna razón teórica que justifique que los terrenos caoliníticos sean agronómicamente peores que los montmorilloníticos?
13. ¿Se puede preparar un abono 14/20/20 con $(NH_4)_2SO_4$, $Ca(PO_3)_2$ y K_2SO_4? ¿Por qué?
14. Para preparar un abono 14/14/14, ¿basta con utilizar KCl y $(NH_4)_2HPO_4$? ¿Por qué?
15. ¿Cómo determinaría la necesidad de los tres principios nutrientes esenciales para un determinado cultivo?
16. ¿Qué razones justifican la reconversión del sector de fertilizantes en los países desarrollados?

BIBLIOGRAFÍA

NIELSSON, F. T.: *Manual of Fertilizer Processing*, M. Dekker, Nueva York, 1987.
HIGNETT, T., (ed.): *Fertilizer Manual*. Nijhoff, M. y Junk, W. Publ., Dordrecht, 1985.
SLACK, A. V.: *Phosphoric Acid*, vol. I y II. M. Dekker, Nueva York, 1968.
SAUCHELLI V.: *Química y tecnología de los fertilizantes*, CECSA, México, 1966.
AMERICAN INST. of CHEMICAL ENGINEERS: *Sufuric/Phosphoric Acid Plant Operations*. Chem. Eng. Progress, Nueva York, 1982.
MOLDOVAN, I.: *The Technology of Mineral Fertilizers*. The British Sulphur Corp. Ltd., Londres, 1969.
NAVARRO BLAYA, S. y NAVARRO GARCÍA , G.: *Temas de Química Agrícola*. Academia, León, 1984.
FINCK, A.: *Fertilizantes y fertilización*. Reverté, Barcelona, 1985.
FAO: *Guía de fertilizantes y nutrición vegetal*. Roma, 1986.
JIMEMEZ-GOMEZ, S.: *Fertilizantes de liberación lenta*. Agroguías Mundi-Prensa. Madrid, 1992.
DONAHUE, R. L.: *Introducción a los suelos y al crecimiento de las plantas*. Dossat, Madrid, 1981.
THOMPSON, L. M.: *Los suelos y su fertilidad*. Reverté, Barcelona, 1982.
CARPENA, O.: *Fisicoquímica de la nutrición vegetal*. R.A. de Farmacia, Madrid, 1976.
MINISTERIO de INDUSTRIA y ENERGÍA *Análisis del sector de fertilizantes. Situación y Perspectivas*. Madrid, 1985.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

11

LAS MENAS POTÁSICAS COMO MATERIA PRIMA

Prof. Dr. JESÚS GUARDIOLA

11.1 Introducción
11.2 Beneficio de las menas potásicas
11.3 Tratamiento de la silvinita
11.4 Efectos ambientales
11.5 Aplicaciones del cloruro potásico
Ejercicios
Bibliografía

11.1 INTRODUCCIÓN

El potasio se encuentra muy extendido en la corteza terrestre. Forma parte de diversos minerales constituyentes de las rocas primitivas, feldespatos y micas, por ejemplo, que al ser disgregadas por los agentes atmosféricos (Cap. 6) dejan un residuo de aluminosilicatos —arcilla y caolín— empobrecido en álcalis, mientras que los compuestos alcalinos solubles son arrastrados por las aguas y terminan por pasar al mar, excepto la pequeña parte del potasio que queda retenido en el terreno superficial, de donde lo asimilan los vegetales. Como consecuencia de este ciclo, el mar alberga inmensas reservas de sales potásicas y ha dado lugar, por evaporación de mares internos en épocas geológicas pasadas, a extensos yacimientos salinos, cuya constitución es muy variable debido a la diversidad de ciclos climáticos, fenómenos de redisolución, recristalización y metamorfismo, movimientos de tierras y demás incidencias habidas en su formación. Estos yacimientos son la fuente industrial de sales potásicas.

Antiguamente, hasta hace unos cien años, se obtenían compuestos de potasio por lixiviación de cenizas vegetales: vinazas, algas marinas, madera, etc. También se aprovecharon algunos feldespatos potásicos, cual es el caso de la alunita, $SO_4K_2 \cdot (SO_4)_3Al_2 \cdot 2\ Al_2O_3 \cdot 6\ H_2O$, o la leucita italiana, $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot H_2O$, de los que se obtenía al mismo tiempo alúmina, materia prima para la preparación del aluminio. Hoy día, los depósitos salinos constituyen la principal fuente de suministro y, en menor proporción, el agua de mar, o mejor aún, las aguas madres residuales de las salinas o los lagos salados y los mares internos de mayor salinidad (Mar Muerto, Lago Searles en California). En el capítulo 5 se expuso el contenido aproximado de sales potásicas en el agua de mar; en otros casos, como en el Lago Searles, alcanza hasta un 5% en sal.

En la tabla 11.1 se indican los principales minerales de los yacimientos potásicos, con expresión de su riqueza en unidades de "potasa", K_2O, en que siempre se evalúan las sales potásicas.

Desde el punto de vista histórico, la industria de las sales potásicas tuvo su origen en Stassfurt (Alemania) a mediados del siglo pasado, al encontrar de modo casual unas capas de sales potásicas y magnésicas (carnalita) mientras se avanzaba en la explotación de una mina de sal gema. Tales capas suponían, entonces, un inconveniente y se abandonaron en la escombrera, hasta descubrirse más tarde el papel del potasio en la agricultura y empezaron a utilizarse como abono.

Los minerales constituyentes varían de unos yacimientos a otros. Por lo que se refiere a los más importantes, los de Stassfurt (Alemania) están constituidos por silvinita, kainita y "sal dura" (silvinita y kieserita), mientras que en los de Alsacia (Francia) predomina la silvinita. Los yacimientos españoles se encuentran en la zona subpirenaica, Cataluña y Navarra, perteneciente al oligoceno y están constituidos por capas separadas de silvinita, que es la que se explota en la actualidad, y de carnalita, albergando unas reservas reconocidas de unos 200 millones de toneladas de silvinita y 450 millones de carnalita. La composición media del criadero de silvinita de Cardona (Cataluña) se indica en la tabla11.2. La producción anual en España es de unas 760 000 toneladas de K_2O, de las que algo más de la mitad se dedica al consumo interior y el resto a la exportación. El precio varía según el tipo y graduación del fertilizante.

La producción mundial es del orden de unos 32 millones de toneladas de K_2O anuales; Europa oriental (Bielorrusia y los Urales) con un 35% y Canadá con un 25%

Tabla 11.1 Especies salinas presentes en los yacimientos potásicos.

Mineral	Composición	$\%K_2O$
Halita (sal gema)	ClNa	-
Silvina	ClK	63,2
Silvinita	$ClK \cdot ClNa$	30,2
Carnalita	$ClK \cdot Cl_2Mg \cdot 6\ H_2O$	16,9
Kainita	$ClK \cdot SO_4Mg \cdot 3\ H_2O$	18,9
Glaserita	$3\ SO_4K_2 \cdot SO_4Na_2$	37,5
Langbeinita	$SO_4K_2 \cdot 2\ SO_4Mg$	22,7
Schönita	$SO_4K_2 \cdot SO_4Mg \cdot 6\ H_2O$	23,5
Leonita	$SO_4K_2 \cdot SO_4Mg \cdot 4\ H_2O$	25,7
Polihalita	$SO_4K_2 \cdot SO_4Mg \cdot 2\ SO_4Ca \cdot 2\ H_2O$	15,6
Kieserita	$SO_4Mg \cdot H_2O$	-

Tabla 11.2 Análisis medio de la silvinita de Cardona (Cataluña).

Componente	%
K_2O	15,3
Na^+	30,4
Ca^{2+}	0,3
Mg^{2+}	0,1
SO_4^{2-}	0,8
Cl^-	55,0
Insolubles	0,4
Otros	0,1

son las principales regiones productoras del mundo. En un 90% se utiliza como fertilizante; el resto va a las industrias del vidrio y jabonería, principalmente, y también a pirotecnia, explosivos y pólvoras de mina (negras).

Como las propiedades de los compuestos potásicos son muy parecidas a las de los sódicos y éstos son más baratos porque el ClNa se obtiene a mejor precio que el ClK —del agua de mar o de la sal gema— su producción está inhibida. Sólo se fabrican aquellas especies que tienen propiedades propias: sales para nutrientes vegetales (sulfato o cloruro) o el nitrato para pólvoras (no higroscópico) o compuestos como el ClO_3K y el $Cr_2O_7K_2$ que son más fáciles de obtener puros por la mayor facilidad de cristalización que, en general, tienen los compuestos potásicos.

En el producto destinado a fertilizante se admite hasta un 3% de impurezas, aunque importa la granulometría, comercializándose cuatro especies con tamaños de partícula medios de 2,3; 1,6; 0,65 y 0,26 mm y desviaciones típicas que deben ser inferiores a 1,8. Por el contrario, el destinado a otros usos sólo tiene como restricción la pureza (>99,5%) que se salva por simple o doble cristalización.

11.2 BENEFICIO DE LAS MENAS POTÁSICAS

Los diversos métodos de tratamiento que existen se justifican por:

a) El estado de la materia prima y las propiedades exigidas a los productos.
b) El grado de transformación entre ambas materias, iniciales y finales.

Los aspectos relativos a *a*) ya se han expuesto. Por otra parte, el grado de transformación que debe conferirse a la sal potásica es tan bajo que tanto la eliminación de la ganga como el refino se llevan a cabo en el propio depósito. En principio, el método de aprovechamiento más directo sería por extracción de la mina, trituración y separación de las especies cristalinas por diferencias en sus propiedades. Sin embargo, aparecen otras posibilidades que, hoy día, se encuentran en operación en diversos países, y se resumen en la figura 11.1[1].

Como se ha señalado, las menas potásicas se encuentran en estado de disolución sólida o líquida. En el primer caso, para grandes profundidades no es viable la minería convencional (la materia prima no es accesible, capítulo 1), resolviéndose por *disolución subterránea* mediante inyección de agua caliente, a 45 °C ó más, que retorna a la superficie cargada de ClK. La trituración se lleva hasta el "tamaño de liberación del grano" —por razones económicas— que, a veces, es muy superior al óptimo para la flotación. Así ocurre en algunos depósitos de Saskatchewan (Canadá) donde se encuentran especies de hasta 9 mm de diámetro, tres veces mayor que el admisible para ser flotado. En este caso el método apropiado es por *líquidos densos*.

En los yacimientos potásicos aparecen hasta un 5-6% de arcilla y sílice que adsorben las aminas colectoras, espumantes y otros reactivos de flotación; para evitarlo, el mineral se trata en hidrociclones, por tamizado húmedo y sedimentación. Las rocas que contienen sales más solubles que el cloruro potásico, por ejemplo Cl_2Mg en la carnalita, se refinan por disolución con salmuera.

Las mezclas de cristales de ClNa y ClK se separan por *solubilidad diferencial* o *flotación*, más cara la primera operación por los costes energéticos pero preferible cuando alguno de los tres criterios de decisión anteriores no conduce a elección segura, a saber: para tamaños de liberación de grano con alta desviación típica, o cuando el coste marginal de agotamiento para las arcillas o sales resulta prohibitivo. El ClK aislado con destino a fertilizante se tritura o compacta —por paso entre dos cilindros rotatorios y disgregación de la torta— y finalmente se seca y tamiza.

La elevada salinidad de algunos lagos incita a su recuperación —por el contenido y la variedad de especies—, que se lleva a cabo por *cristalización fraccionada* después de estudios profundos de los complicados diagramas de fases.

> El campo que nos ocupa ha supuesto una formidable aplicación de la regla de las fases ya que están presentes casi todas las especies incluidas en la tabla 11.1, el sistema se altera al ir desapareciendo sales y la temperatura modifica sustancialmente los diagramas.

Por último, las sales potásicas del agua de mar sólo son económicamente aprovechables en las circunstancias actuales cuando la energía consumida en su concentración es gratis, la solar, y se obtienen simultáneamente otras sustancias —ClNa, SO_4Mg, $Mg(OH)_2$, Br_2, etc.—. Debe recordarse, en relación con lo tratado en el capítulo 5, que la materia que nos ocupa es subproducto, el coste de las balsas de cristalización es elevado y las variaciones de temperatura, estacionales y diarias, modifican considerablemente la solubilidad relativa.

El análisis anterior muestra que, aun en el caso más desfavorable, la última operación debe separar los cloruros sódico y potásico, es decir, coincide con el caso tradicional

[1] A su vez, la figura presenta la aplicación del método químico-industrial —*por qué, cómo, cuánto*— a la materia prima que nos ocupa. Ver A. VIAN: "La Química Técnica como enseñanza universitaria". *Quím. e Ind.*, *15*, 73 (1968).

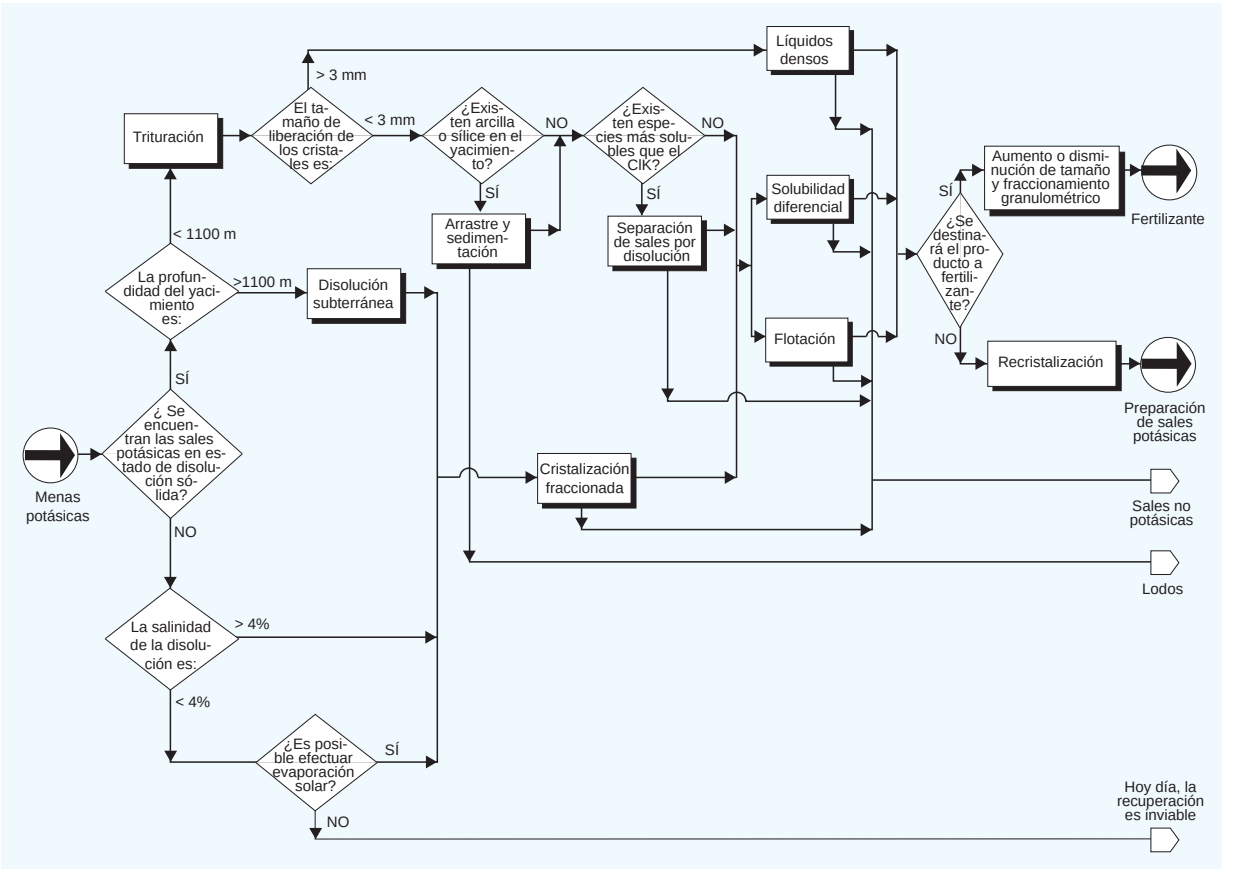


Figura 11.1 Guía de decisión para el beneficio de las menas potásicas.

del tratamiento de la silvinita que, además, es la roca explotada en los yacimientos españoles. Por ello, en lo que sigue se expone el aprovechamiento de este mineral.

11.3 TRATAMIENTO DE LA SILVINITA

El fin pretendido es extraer el ClK. Para ello hay tres técnicas que aprovechan el distinto comportamiento de ambas sales constituyentes (ClNa y ClK) en cuanto a *solubilidad*, *densidad* y *flotabilidad*, respectivamente.

11.3.1 Separación por solubilidad diferencial

Al disolver la silvinita en agua resulta el sistema ternario ClNa-ClK-H_2O, cuyos datos se recogen en la tabla 11.3. Puede apreciarse que, por efecto de ion común, la solubilidad de cada sal disminuye en presencia de la otra, con la particularidad de que al aumentar la temperatura el ClNa es algo menos soluble, mientras que el ClK es

Tabla 11.3 Solubilidad del sistema ClNa-ClK-H_2O (g sal/100 g H_2O).

T, °C	Una sal en agua		Dos sales en agua (punto invariante)	
	ClNa	ClK	ClNa	ClK
0	35,6	28,1	31,8	10,3
20	35,8	34,3	30,4	14,8
40	36,3	40,2	29,3	19,6
60	37,0	45,5	28,4	24,6
80	37,9	50,6	27,7	30,0
100	38,9	55,5	27,5	35,3
108,5*	-	57,6	-	-
118,7*	39,4	-	-	-
111,9*	-	-	27,5	38,6

* Puntos de ebullición.

bastante más soluble. En la figura 11.2a se indica una isoterma de solubilidad de ambas sales en agua, que representa las composiciones límites entre la disolución homogénea de la zona inferior y la mezcla heterogénea disolución-cristales por encima de la curva. Como se sabe, esta fase sólida es ClNa en la región *ABY* y ClK en la *XBC*. En la *YBX*, en cambio, coexisten en mezcla ambos cloruros, en equilibrio con la di-solución saturada de las dos sales, cuya composición es la del punto invariante de la isoterma, *B*.

En la figura 11.2b se han trazado la isoterma de 20 °C y la isobara de ebullición con el fin de seguir de manera gráfica la forma de separar ambas sales constituyentes de la silvinita. Supuesto, por ejemplo, que la disolución inicial venga dada por el punto *M*, al someterla a evaporación se incrementan en igual proporción las concentraciones de las dos sales según el segmento *MN*. En *N*, la disolución está saturada con respecto al ClK por lo que, al continuar la evaporación, precipita esta sal, es decir, la disolución se empobrece en ClK y se enriquece en ClNa. La composición de la disolución se desplaza desde *N* hasta el punto invariante *O*, en que precipitarían las dos sales si se siguiera evaporando. No obstante, si se enfría entonces la disolución, cristaliza más ClK, sin que lo haga el ClNa, pues su solubilidad va *aumentando* según la línea *OB*. La cantidad de ClK cristalizado al enfriar a 20 °C viene dada por la longitud del segmento recto horizontal *OP*. A partir de aquí, punto *P*, y una vez eliminada la fase sólida de ClK formada en los procesos anteriores, para continuar la separación de las dos sales habrá que evaporar la disolución, con lo que la composición varía primero desde *P* a *Q* y después, precipitando ClNa, desde *Q* hasta llegar de nuevo al punto invariante, *O*. Se filtra el precipitado de ClNa y se repite la fase de enfriamiento para separar más ClK. Repitiendo el ciclo sucesivamente cabe separar de forma total los componentes del sistema.

En la práctica industrial se opera entre los puntos *P* y *O*. En efecto, la silvinita natural pulverizada se trata en caliente con aguas madres de cristalización, de composición aproximada a la del punto *P*, de tal manera que disuelven tan sólo ClK, acercándose a la saturación correspondiente al punto invariante, *O*, mientras que el ClNa queda en el residuo sólido. Se separan los lodos de ClNa y se enfría la disolución, con lo que precipita el ClK disuelto anteriormente. Las aguas madres se recir-

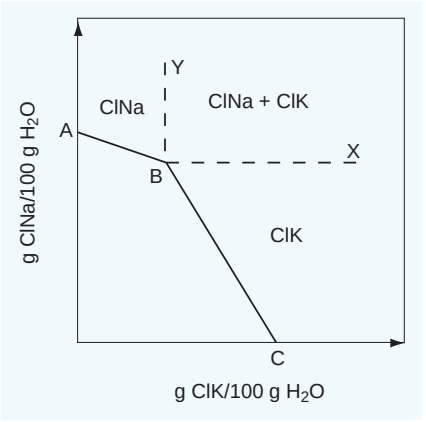


Figura 11.2a Isoterma de solubilidad del sistema ClNa-ClK-H_2O.

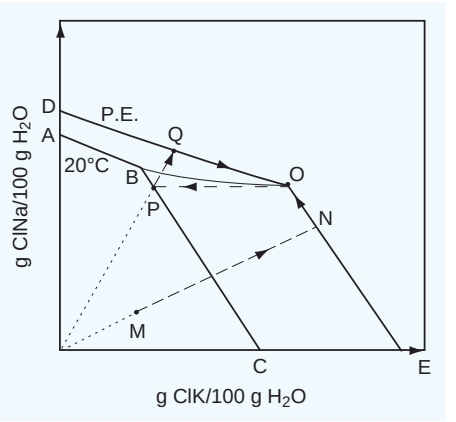


Figura 11.2b Solubilidad a 20 °C y a ebullición del sistema ClNa-ClK-H_2O.

culan a la fase de disolución. Los cristales de ClK se separan en un sistema decantador-filtro y se secan con aire caliente. Se obtiene un producto con 99% de riqueza en ClK. El inconveniente de este método es el elevado consumo de vapor.

Las condiciones operativas en cada caso concreto suponen un compromiso entre factores contrapuestos con el fin de obtener un consumo mínimo de calor y de energía. Así:

La *molturación* de la silvinita se lleva sólo hasta unos 4 mm, pues una mayor finura, además de aumentar el consumo de energía, apenas incrementa la velocidad de disolución y entorpece la separación posterior de los lodos de ClNa.

La *disolución* de ClK interesa producirla con la mínima cantidad de aguas madres y agotar el ClK del mineral, es decir, tender todo lo posible a las condiciones de equilibrio. Se emplean aparatos de funcionamiento continuo capaces de tratar más de 500 toneladas/h de mineral.

La *cristalización* del ClK se lleva a cabo en evaporadores de múltiple efecto, a vacío. El vapor desprendido se aprovecha para calentar las aguas madres de disolución. Al perder agua por evaporación, la disolución podría saturarse con respecto al ClNa —línea *OB* de la figura 11.2b—y precipitar esta sal contaminando el producto final. Para evitarlo, se añade a los evaporadores una cantidad de agua igual a la pérdida por evaporación, permaneciendo constante la concentración del ClNa.

11.3.2 Separación por líquidos densos

La silvinita es una mezcla de cristales de ClNa y ClK, de composición variable, y no una sal doble como parece desprenderse de la fórmula ClNa · ClK. Se aprovecha esta circunstancia para separar ambas sales por medios mecánicos, tales como la levigación por líquidos densos o la flotación.

El método de levigación por líquidos densos consiste en pulverizar primero el mineral hasta llegar a cristales individuales de cada cloruro y tratarlo después con un líquido de densidad intermedia, del orden de 2,1 g/cm^3. En la práctica se emplea como tal líquido una suspensión coloidal de hidróxido férrico en disolución

saturada de los dos cloruros. La operación se desdobla en dos etapas, con densidades de líquido próximas a las de ambas especies, alcanzándose así un elevado grado de pureza.

11.3.3 Separación por flotación

También en este caso se hace una molturación fina de la silvinita, efectuándose la flotación en el seno de una disolución saturada de ambas sales. Se puede flotar el ClK con aminas alifáticas de cadena larga como agente de flotación, o bien, el ClNa con reactivos derivados del ácido nafténico. Es más frecuente el primer caso. En los costos del procedimiento repercute apreciablemente el precio de los reactivos. La pureza del producto resultante es del 96-99%.

11.4 EFECTOS AMBIENTALES

El esquema de la figura 11.1 ilustra sobre la baja incidencia de las industrias potásicas sobre su entorno. Casi todas las operaciones son de manipulación de salmuera que una vez desprovista de ClK, y si es el caso de otras sales, se devuelve a lugares más o menos próximos al de extracción. Cuando la materia prima procede del mar no existe mayor problema; si es de mina, se adopta la precaución de no contaminar los acuíferos. Los reactivos para la flotación se dosifican en cantidades inferiores al 1,5 por 1000 y además quedan adheridos al producto.

11.5 APLICACIONES DEL CLORURO POTÁSICO

Además de su empleo principal como fertilizante, el cloruro potásico es materia prima para la fabricación de otros productos potásicos de interés, como el sulfato, carbonato, hidróxido y nitrato.

11.5.1 Sulfato potásico

Se emplea como abono en aquellos casos en que el cloro está contraindicado (tabaco, caña de azúcar, vid). La preparación técnica se lleva a cabo en disolución por doble descomposición entre el cloruro potásico y el sulfato magnésico (kieserita, $SO_4Mg \cdot H_2O$, o epsomita, $SO_4Mg \cdot 7\ H_2O$):

$$2\ Cl^- + 2\ K^+ + 2\ SO_4^{2-} + 2\ Mg^{2+} + x\ H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \underset{\text{(Schönita)}}{SO_4K_2 \cdot SO_4Mg \cdot 6\ H_2O} + Cl_2Mg + y\ H_2O$$

El sulfato potásico formado en la disolución precipita con el de Mg una sal doble, correspondiente al mineral schönita. Una vez filtrado y lavado, el precipitado se trata de nuevo con solución de cloruro potásico para provocar otro intercambio y obtener el producto final ($2\ SO_4K_2$, Cl_2Mg y agua).

Se obtiene también por vía seca, análogamente a como en tiempos se obtenía el SO_4Na_2 para el procedimiento Leblanc, descomponiendo el cloruro potásico por áci-

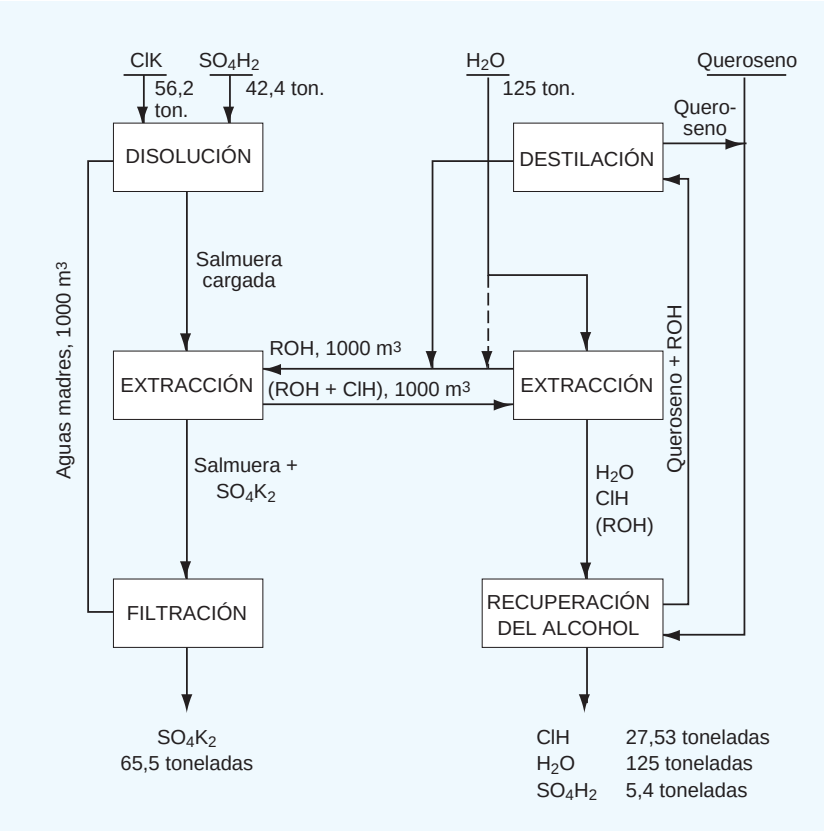


Figura 11.3 Obtención de SO_4K_2 por descomposición de ClK con SO_4H_2 y extracción del ClH con disolventes. Esquema.

do sulfúrico en hornos mecánicos de pisos, parecidos a los utilizados en la tostación de piritas (Cap. 9) o reverberos de doble solera.

$$2\,ClK + SO_4H_2 \longrightarrow SO_4K_2 + 2\,ClH$$

Este es el método tradicional que aún sigue en vigor, sobretodo en Francia y en España. Si no se puede aprovechar el ClH, coproducto, el método carece de justificación económica.

Existe, asimismo, un procedimiento de preparación general de ácidos y sales mediante el empleo de disolventes, aplicables al caso que nos ocupa de obtención de sulfato potásico por descomposición del cloruro con ácido sulfúrico. Por supuesto, la reacción es la misma de antes, pero para desplazarla hacia la derecha, en vez de separar el ClH por volatilización, se extrae con disolventes apropiados (alcoholes —butanoles, pentanoles, etc.—). En la figura 11.3 se indica el diagrama de fabricación, acotado con los balances de materia correspondientes. Una de las ventajas de este procedimiento es que no precisa SO_4H_2 concentrado, bastando con una riqueza del 40-60%.

La salmuera de recirculación se encuentra saturada en SO_4K_2 , con lo que al extraer el ClH precipita una cantidad equivalente de dicha sal, que más tarde se separa por filtración. A su vez, el sistema disolvente-ClH se trata con agua para extraer el ácido y dejar libre el disolvente que vuelve al ciclo. Las últimas porciones del alcohol en la disolución acuosa de ClH se recuperan por medio de queroseno y posterior destilación del extracto.

Otras aplicaciones del procedimiento son las que siguen:

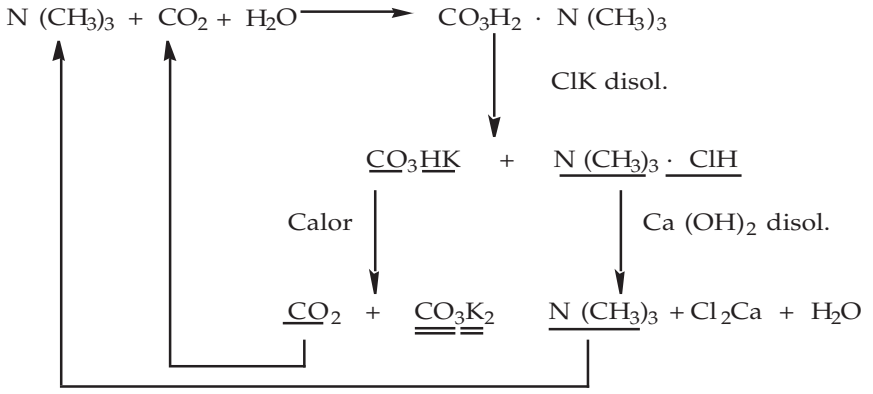
$$ClK + NO_3H \rightleftharpoons NO_3K + ClH$$
$$(PO_4)_2\,Ca_3 + 6\,ClH \rightleftharpoons 3\,Cl_2Ca + 2\,PO_4H_3$$
$$2\,ClNH_4 + SO_4H_2 \rightleftharpoons SO_4\,(NH_4)_2 + 2\,ClH$$

Cabe introducir el tercer ejemplo en una nueva versión del método Solvay (véase capítulo 5), evitando la costosa recuperación del NH_3.

11.5.2 Carbonato potásico

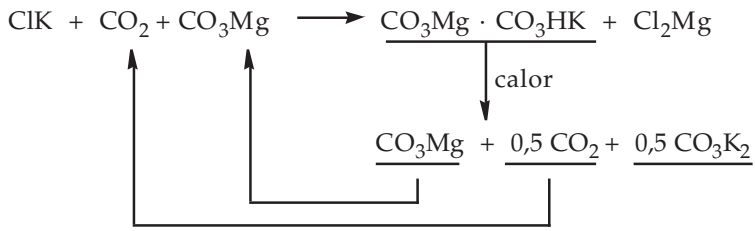
Igual que en el caso de la sosa, la potasa puede obtenerse por el método Leblanc y también por el método análogo al Solvay; pero ninguno de los dos ha llegado a industrializarse porque el consumo de potasa es insuficiente para las grandes capacidades propias de tales métodos

El método Solvay resulta inadecuado por la gran solubilidad del bicarbonato potásico con respecto al bicarbonato amónico. Por ello, se ha propuesto emplear trimetilamina en vez de amoníaco (método de Orlieb y Muller):



En la práctica industrial se prefiere fabricar la potasa por métodos especiales más sencillos, aunque el costo sea algo mayor. Se utilizan:

a) En menor escala, el *método Engel*, que consiste en hacer reaccionar CO_2 sobre una salmuera de ClK en que hay CO_3Mg en suspensión. Precipita el carbonato doble de potasio y magnesio



que, una vez filtrado y lavado, se descompone en autoclave. Tratando ahora con H_2O, queda el CO_3Mg insoluble, y se obtiene el CO_3K_2 evaporando la disolución.

b) La mayor parte de las veces se acude a la *carbonatación de potasa cáustica* concentrada, obtenida por vía electrolítica a partir de cloruro potásico, como se verá más adelante. La disolución resultante se evapora a sequedad.

El carbonato potásico se utiliza principalmente como fertilizante y en la fabricación de jabón y de vidrio, en concreto para tubos de televisión por ser este óxido más compatible que el sódico con los restantes componentes, óxidos de plomo, bario y estroncio.

11.5.3 Potasa cáustica

Se prepara por métodos iguales a los de la sosa cáustica, si bien hoy día se obtiene sobre todo por electrólisis del ClK en células de mercurio, capaces de suministrar directamente potasa concentrada de más del 50%. Por la mayor inestabilidad de la amalgama de potasio, la operación es más delicada que en el caso del sodio.

La mayor parte de la potasa cáustica se consume en jabonería y para la preparación de carbonato potásico. Se emplea con bastante frecuencia en la depuración de gases industriales para eliminar de los mismos el CO_2, el SH_2 y la humedad.

11.5.4 Nitrato potásico

Se obtiene por doble descomposición entre el cloruro potásico y el nitrato sódico, en disolución acuosa,

$$NO_3Na + ClK \rightleftharpoons NO_3K + ClNa$$

Se tiene, pues, un sistema quinario constituido por dos pares recíprocos (Na^+, K^+) – (NO_3^-, Cl^-) y agua, para cuya representación gráfica resultan apropiados los diagramas de Jaenecke, explicados ya en el capítulo 5 (véanse sus figuras 5.11 y 5.12). Los equilibrios correspondientes a 25 y 75 °C se indican en la figura 11.4: En los puntos P_1 y P_2 la disolución se encuentra en equilibrio con las tres fases sólidas de las zonas de saturación adyacentes. Es decir, en P_1 las fases sólidas son ClNa, NO_3Na y NO_3K, mientras que en P_2 son ClNa, NO_3K y ClK. La línea P_1P_2 representa las disoluciones en equilibrio con ClNa y NO_3K, constituyendo estas sales el par estable, pues por ser adyacentes sus zonas de saturación pueden coexistir en fase sólida en la disolución, al contrario de lo que sucede con las otras dos sales, ClK y NO_3Na, cuyas zonas están separadas entre sí.

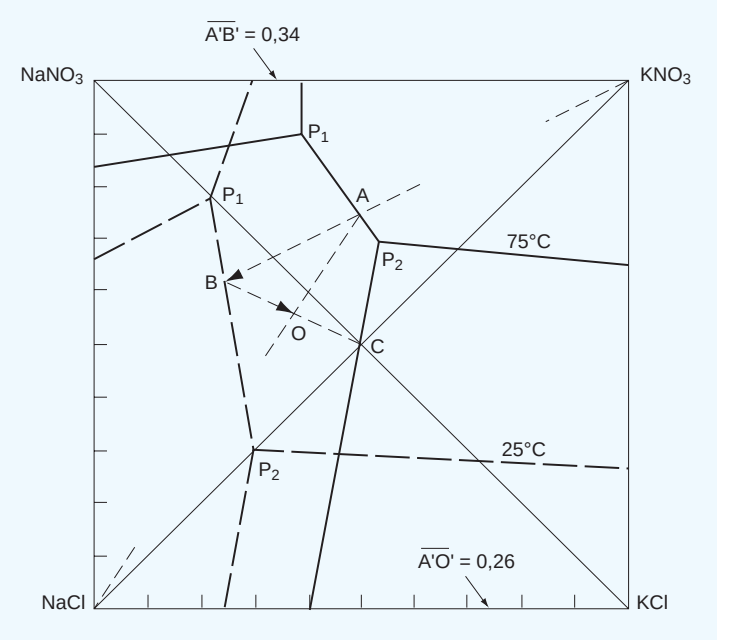


Figura 11.4 Diagrama de Jaenecke a 25 y 75 °C del sistema de pares recíprocos (Na^+, K^+) – (NO_3^-, Cl^-).

En la misma figura 11.4 se puede seguir de forma gráfica el esquema de trabajo cuando se opera a las temperaturas indicadas, 25 y 75 °C:

a) Supongamos que a lo largo del ciclo resultan unas aguas madres de composición *A* y a 75 °C. Al enfriar a 25 °C, la disolución se encuentra sobresaturada con respecto al NO_3K, con lo que precipita esta sal y el punto *A* se fuga del vértice NO_3K hasta llegar a *B* en que precipitará también ClNa. La cantidad de precipitado al pasar del punto *A* al *B* depende de la distancia entre ambos y se mide en el eje horizontal superior por la longitud *A'B'*. (Para ello se une el punto *B* con el vértice NO_3Na y por *A* se traza una paralela a dicha recta de unión hasta cortar al eje superior. También se puede hallar por cálculo la cantidad de precipitado, haciendo un balance de materias entre *A* y *B*.) Para el ejemplo de la figura:

A'B' = 0,34 moles de NO_3K precipitado por mol de sales en la disolución *A*.

b) Una vez separados los cristales de NO_3K, las aguas madres de *B* se calientan a 75 °C y se disuelve una mezcla equimolecular de ClK + NO_3Na (punto *C* de la diagonal que une ambos vértices) en cantidad suficiente para dar el punto *O*. De acuerdo con la ley de la palanca, la proporción entre ambos componentes ha de ser:

$$\frac{\text{Moles de } C}{\text{Moles de } B} = \frac{\overline{OB}}{\overline{OC}} = \frac{50,7}{49,3}$$

Tabla 11.4 Balance de materias del ejemplo supuesto en la figura 11.4 para la obtención de NO_3K (base de cálculo = 1 mol de sales de disolución).

	Cantidades					Composiciones			
Puntos	Totales	NO_3^-	Cl^-	K^+	Na^+	NO_3^-	Cl^-	K^+	Na^+
A	1,00	0,75	0,25	0,50	0,50	0,75	0,25	0,50	0,50
Se enfría a 25°C y precipitan 1 · 0,34 = 0,34 moles de NO_3K, quedan en disolución:									
B	0,66	0,41	0,25	0,16	0,50	0,62	0,38	0,25	0,75
Se añaden 0,66 (50,7/49,3) = 0,68 moles de ClK + NO_3Na equimolecular:									
C	0,68	0,34	0,34	0,34	0,34	0,50	0,50	0,50	0,50
La disolución resultante es de:									
O	1,34	0,75	0,59	0,50	0,84	0,56	0,44	0,373	0,627
Se calienta a 75°C y precipitan 1,34 · 0,26 = 0,34 moles de ClNa, quedan en disolución:									
A	1,00	0,75	0,25	0,50	0,50	0,75	0,25	0,50	0,50

c) A medida que el sistema reacciona se forma ClNa, que precipita, y el punto *O* se aparta del vértice ClNa hacia *A* y cuando lo alcance comenzará la precipitación conjunta de ClNa y NO_3K. Los moles de cristales de ClNa vienen dados por el segmento *A'O'* sobre el eje horizontal inferior.

$$A'O' = 0{,}26 \text{ moles de ClNa por mol de sales de } O.$$

Basta con separar el precipitado de ClNa para cerrar el ciclo, pues las aguas madres resultantes son de nuevo las de partida, *A*.

En las consideraciones anteriores no se ha tenido en cuenta el balance de agua para no complicar la exposición. Como se sabe, en la pirámide cuadrangular de Jaenecke la altura expresa la concentración de sales en agua y la representación gráfica habría de hacerse en el espacio.

Para el caso que nos ocupa, habrá que añadir agua en la operación *a*) de enfriamiento a 25 °C —paso de *A* a *B*—, pues es demasiado elevada la concentración para esta temperatura y precipitaría ClNa y NO_3Na junto con el NO_3K. Por el contrario, en la operación *c*) de calefacción a 75 °C —paso de *O* a *A*—, para precipitar el ClNa previsto se ha de evaporar el agua añadida antes.

Obsérvese que cuanto más se acerque *A* a P_2 mayor es la distancia *AB* y, por tanto, la cantidad de NO_3K precipitado. En la práctica, la composición de *A* es bastante próxima o igual a P_2. Lo mismo sucede al aumentar la diferencia del par de temperaturas en caliente y en frío, pues entonces se separan más entre sí los segmentos P_1P_2 de ambas isotermas.

El detalle cuantitativo del ejemplo supuesto se recoge en la tabla 11.4. Como base de cálculo se ha tomado 1 mol de sales de la disolución inicial *A* y se sigue el mismo orden de la exposición. Puede apreciarse que los coeficientes de utilización para el ClK y el NO_3Na son del 100%.

La compañía South West Potash Co. desarrolló un procedimiento de fabricación simultánea de nitrato potásico y cloro, cuyo interés puede deducirse de lo que se dijo

en el capítulo 5 sobre el desfase de las demandas de cloro y álcalis. El método se funda en el ataque oxidante del ClK:

$$2\ ClK + 2\ NO_3H + 0{,}5\ O_2 \longrightarrow 2\ NO_3K + Cl_2 + H_2O$$

que se efectúa en tres etapas:

$$3\ ClK + 4\ NO_3H \xrightarrow{100\ ^\circ C} 3\ NO_3K + ClNO + 2\ H_2O + Cl_2$$
$$ClNO + 2\ NO_3H \longrightarrow 3\ NO_2 + H_2O + 0{,}5\ Cl_2$$
$$2\ NO_2 + H_2O + 0{,}5\ O_2 \longrightarrow 2\ NO_3H$$

El ácido nítrico debe ser de más del 80%. Una alternativa ya citada consiste en operar en condiciones térmicas más suaves con lo que aparece ácido clorhídrico en lugar de cloro, que se extrae con disolventes como se ha descrito para el sulfato potásico.

El nitrato potásico se emplea para la preparación de pólvora negra y en pirotecnia. También, con mayor grado de pureza, en la fabricación de vidrios especiales, de esmaltes cerámicos y para conservar la carne.

11.5.5 Clorato y perclorato potásico

Se obtienen por electrólisis del cloruro, de forma análoga a las correspondientes sales sódicas.

EJERCICIOS

1. Desarróllese el ciclo del potasio en la corteza terrestre y explíquese a grandes rasgos la formación de los yacimientos salinos.
2. Dibújese el diagrama de flujo para la extracción del ClK a partir de la silvinita por solubilidad diferencial y determínense los balances de materia globales y parciales para una producción de 10 toneladas K_2O/h. Las temperaturas de trabajo son de 40 °C y 100 °C y el mineral bruto tiene la composición indicada en la tabla 11.2. El rendimiento de la extracción es del 80%.
3. Tomando como referencia la figura 11.4, calcúlese el balance de materias para la fabricación de "nitro de conversión" cuando las aguas madres de cristalización del ClNa (punto *A*) tienen la composición del punto invariante P_2 de la isoterma de 75 °C.
4. Discútanse en forma comparativa las ventajas e inconvenientes de los distintos métodos de extracción del ClK de la silvinita.
5. Los precios en 1992 de los carbonatos e hidróxidos alcalinos eran:

NaOH = 25 ptas/kg	KOH = 120 ptas/kg
CO_3Na_2 = 45 ptas/kg	CO_3K_2 = 130 ptas/kg

Es evidente la falta de correspondencia de los cocientes de precios *hidróxido/carbonato* en uno y otro caso, la que se apreciará más claramente al referir los precios de cada sustancia a la unidad de elemento alcalino contenido. ¿Qué razón técnica explica esta anomalía?

BIBLIOGRAFÍA

BANIEL, A. y BLUNBERG, R.: Nuevo procedimiento de preparación de ácidos y sales mediante empleo de disolventes orgánicos. *Chim. et Ind.*, ***78*** (4) 327 (1957).

DANCY, W. B.: *Manual of Fertilizer Processing: Potash Mining and Refining*. Marcel Dekker. Nueva York, 1987.

DAVIS, J. B. y SHOCK, D. A.: Solution Mining of thin Bedded Potash, *Min. Eng.*, **22**, 106 (1970).

FINDLAY, A.: *The Phase Rule and Its Aplications*. Dover Publications, Inc. Nueva York, 1951.

HIGNETT, T. P.: *Fertilizer Manual. IV: Potash and other Fertilizers*. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Pub. Dordrecht. 1985.

KÜHNEL, W.: *Kalifachkunde. Fachbuchverlag*, Leipzig, 1953.

MCKERCHER R. M.: *Potash Technology: Mining, Processing, Maintenance, Transportation, Occupational Health and Safety, Environment.* Pergamon Press. Nueva York, 1983.

MENÉNDEZ, J. C.: *Concentración de cloruro potásico por flotación de silvinita*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, 1965.

MITCHELL, J. B.: Three Ways to Process Potash, *Min. Eng.*, **22**, 60, (1970).

MOLDOVAN, I. et al.: *The Technology of Mineral Fertilizers: Potasic Fertilizers*. The British Sulfhur Co. Lted. London, 1969.

RAJAGOPAL, S. et al.: Design of Solids Processes: Production of Potash. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (11) 2071 (1988).

SMITH y JACOBS: *Producción de cloro y nitratos alcalinos*. *USP*, 2,963 345.

TIPPIN, R. B.: Potash Flotation Method Handles Variable Feed, *Chem. Eng.* ***84*** (15) 73 (1977).

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

12

EL PETRÓLEO Y EL GAS NATURAL, MATERIAS PRIMAS PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA

Profs. Drs. M. MAGDALENA GÁLVEZ y
BALDOMERO LÓPEZ PÉREZ

12.1 Introducción
12.2 Evolución del consumo y reservas petrolíferas
12.3 Origen del petróleo
12.4 Constitución y caracterización del aceite petrolífero
12.5 Explotación del petróleo
12.6 Los productos de la refinería
12.7 Esquema general del trabajo de las refinerías
12.8 El gas natural, introducción y transporte
12.9 Ventajas de la utilización del gas natural sobre el gas ciudad
12.10 El gas natural en España
Ejercicios
Bibliografía

12.1 INTRODUCCIÓN

La palabra petróleo significa "Aceite de piedra" o "Aceite de roca" y por tal nombre se entiende la mezcla de hidrocarburos saturados en estado sólido, líquido o gaseoso que se encuentran en yacimientos naturales.

El petróleo ha sido la principal fuente de energía en este siglo. Hasta el año 1960, más del 55% de la demanda mundial de energía era cubierta por el petróleo. Hoy, a pesar de los grandes esfuerzos realizados para utilizar otras fuentes alternativas de energía, todavía el petróleo cubre casi el 40% de la demanda mundial de energía primaria. En España, la dependencia energética del petróleo es aún mayor que la media mundial; en 1993, el 54,2% de la demanda energética de nuestro país ha sido cubierta por el petróleo.

Sin embargo, la importancia del petróleo no reside solamente en sus aplicaciones energéticas, sino también en su utilización como materia prima para la síntesis de la mayoría de los productos químicos orgánicos y muchos inorgánicos, como se verá en el capítulo siguiente dedicado a la Petroleoquímica.

Los principales hitos de la tecnología del petróleo, en nuestro siglo, son:

1908- Proceso Edeleanu de separación de especies por disolución selectiva en SO_2 líquido.
1909- Craqueo térmico en fase vapor, para reducir el tamaño molecular (y la volatilidad).
1930- Reforma térmica, para modificar la estructura molecular.
1933- Primer Congreso mundial del Petróleo.
1936- Polimerización, obtención de fibras (poliéster, nailon, etc.).
1937- Craqueo catalítico, para cambios en la estructura y el peso molecular.
1940- Reforma catalítica y alcohilación (alquilación).
1941- Comienza en Europa la producción de detergentes sintéticos.
1950- Hidroisomerización (isomerización catalítica atmosférica de gasolina).
1950- Hidrocraqueo para mejorar los rendimientos del craqueo térmico.
1955- Polietileno y polipropileno de alta densidad con catalizadores organometálicos.
1960- Catalizadores zeolíticos para mejorar el rendimiento de las gasolinas en el craqueo catalítico.
1970- Isomerización atmosférica de la gasolina con catalizadores de zeolita.
1980- Catalizadores "de octano" para aumentar el poder antidetonante de las gasolinas sin plomo.

12.2 EVOLUCIÓN DEL CONSUMO Y RESERVAS PETROLÍFERAS

La figura 12.1 muestra el perfil creciente del consumo de petróleo en nuestro siglo. Es evidente el vertiginoso aumento que se produjo desde 1900 hasta 1970 y la desaceleración que se produce a partir de 1973 debido a las alzas continuadas en los precios del crudo impuestas por la OPEP.

A efectos comerciales, se ha fijado la densidad media del petróleo bruto en 0,9 t/m^3, y como el barril petrolero mide 158,9 litros, resulta que 1 tonelada de petróleo equivale a 7 barriles.

La producción española de petróleo es sólo de unas 875 000 t/a ($6{,}125 \cdot 10^6$ b/a = $1{,}68 \cdot 10^4$ b/d). El consumo anual español (1993) ha sido de casi 50 millones de toneladas. Las importaciones vienen del Golfo Pérsico, Méjico y Venezuela, principalmente.

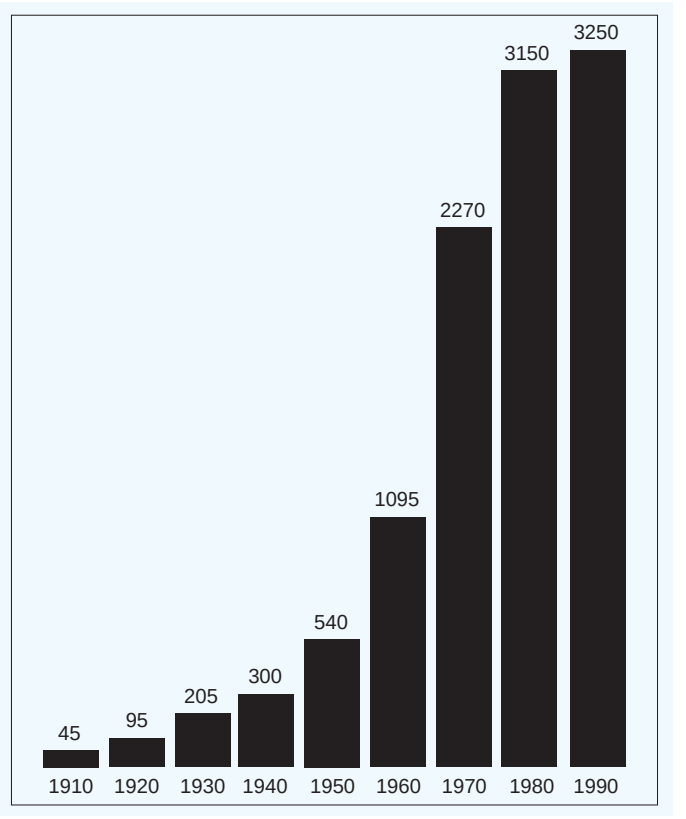


Figura 12.1 Producción mundial de petróleo crudo (millones de toneladas).

Reservas de petróleo

En los años 60 llegó a temerse que el petróleo se acabaría con el siglo XX. Sin embargo, en los últimos cuatro años se han descubierto nuevos yacimientos, y también las reservas de algunos en explotación se han revelado mucho mayores que lo que se estimó en un principio.

El total de la reservas de petróleo según el *Oil and gas journal* se estimaron al 1 de enero de 1993 en 1002 billones de barriles (143 gigatoneladas). Tres cuartas partes de este total se encuentran en países miembros de la OPEP y más de la mitad se sitúan en sólo cuatro de los países del Oriente Medio —Arabia Saudí, Irak, Kuwait e Irán. Los cuatro están entre los varios países de la OPEP que han anunciado aumentos de las reservas en los últimos años.

Las reservas de la antigua Unión Soviética y de la Europa Oriental se calculan en 59 mil millones de barriles, o sea un 6% del total mundial. Los países de la OCDE poseen sólo el 5% de las reservas probadas de la Tierra. De éstas, se encuentran en Es-

tados Unidos (4,3 millones de t), Noruega (1,5 millones de t), Canadá (1 millón de t) y Reino Unido (0,5 millones de t).

Como resultado del mayor conocimiento de los recursos de petróleo del globo, de los adelantos técnicos y del mayor esfuerzo en la conservación de energía durante los dos últimos decenios, las reservas probadas corresponden ahora a unos 43 años de abastecimiento a los niveles actuales de producción y consumo.

12.3 ORIGEN DEL PETRÓLEO

De entre todas las hipótesis que han tratado de explicar el origen del petróleo la mejor confirmada es la que le atribuye un origen orgánico.

Desde hace millones de años la flora marina (fitoplancton) convierte el dióxido de carbono en materia vegetal de la que se alimentan innumerables microanimales marinos (zooplancton), en un proceso similar al que ocurre hoy en día. Al morir, los restos de las sucesivas generaciones de este plancton se depositaron en el fondo de los mares y se mezclaron con sedimentos arenosos. Esta materia orgánica inició, bajo presión y por la acción de bacterias anaerobias, un lento proceso de descomposición que dio origen al petróleo. Movimientos geológicos posteriores permitieron escapar del lecho originario al petróleo formado y emigrar a lo largo de capas permeables, encajadas entre otras impermeables; finalmente el petróleo quedó retenido en fallas, anticlinales u otros accidentes de la roca porosa (Fig. 12.2). Se explica así que el petróleo se halle generalmente acompañado de agua salada y que tenga poder rotatorio y pequeñas cantidades de azufre y nitrógeno (de las proteínas).

Una descomposición análoga, con menos presión y con bacterias diferentes, es la que ha dado lugar a la formación del carbón, a partir de la materia orgánica vegetal.

12.4 CONSTITUCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE PETROLÍFERO

El aceite petrolífero está constituido por hidrocarburos, desde el metano —C_1, según la forma de expresión petrolera— hasta especies complejas, tipo C_{40} y aún más altas, que no pueden destilarse sin descomposición. Una composición media elemental puede ser: 85% C, 12% H, 3% (S + O + N) y varios elementos metálicos.

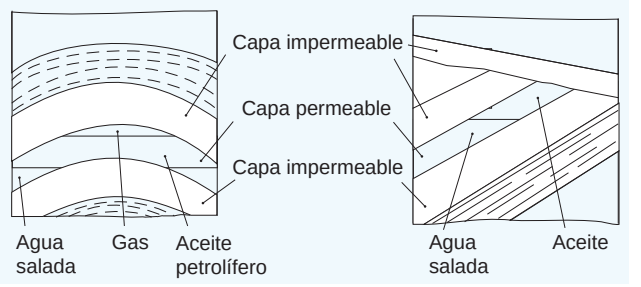


Figura 12.2 Situación de los yacimientos de petróleo.

A veces el yacimiento sólo contiene gas (gas natural), es decir, hidrocarburos gaseosos (C_1 - C_4) con pequeñas cantidades de otros líquidos (C_5 - C_8) vaporizados, como por ejemplo los de Groeningen y Delf, en Holanda.

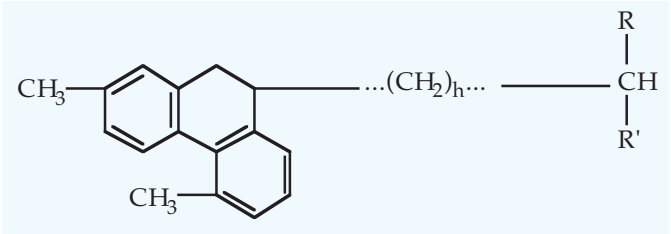
A la parte hidrocarburada la acompañan, en ocasiones, cantidades importantes de otros gases (18% SH_2, en Lacq, Francia; 90% CO_2, en California, Méjico; 80% N, en Kansas, Estados Unidos; 7% HC, en Colorado, Estados Unidos).

Otros yacimientos, generalmente menos profundos, sólo contienen hidrocarburos de gran número de átomos de carbono, ya que al aflorar el crudo de forma natural a la superficie se evaporan sus fracciones más ligeras. Es el caso del famoso lago asfáltico en la Isla Trinidad, en las Antillas. Lo más corriente es que los depósitos sean mezclas de líquidos, sólidos y gases.

La identificación de especies es posible en las fracciones más ligeras. A partir del término 8-10 ya es más difícil por la presencia de muchos isómeros y estructuras complejas. Puede decirse que se han utilizado todas las técnicas físicas y químicas conocidas para identificar y separar las especies contenidas en el petróleo.

Entre los componentes hidrocarburados están representadas funcionalmente las siguientes series: parafínica lineal (parafinas), ramificada (isoparafinas), ciclada (naftenos), aromática (benceno, naftaleno, etc.) y mixta, en la que se incluyen las especies complejas.

Salvo los primeros términos (metano a hexano, ciclohexano, benceno) es difícil clasificar químicamente una fracción petrolífera, pues su composición responde principalmente a especies mixtas. Por ejemplo, el etiltetrahidronaftaleno tiene un 50% de carbonos aromáticos, un 33,3% de nafténicos y un 16,7% de parafínicos. Por tanto no hay por qué incluirlo en una u otra serie. A efectos puramente conceptuales, se ha propuesto la siguiente estructura como representativa de la molécula petrolífera media:



La complejidad y enorme número de especies presentes en el petróleo obliga a considerarlo como un conjunto de fracciones, más que de especies, entendiendo por tales las partes en que prácticamente puede dividirse el petróleo en razón de la distinta volatilidad de los diferentes hidrocarburos que lo componen.

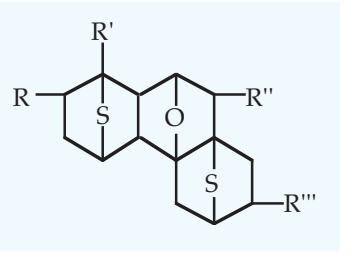
Los compuestos oxigenados del petróleo están representados principalmente por fenoles y ácidos alifáticos y, en particular, por funciones ácidas como los *ácidos nafténicos* (ácidos de alcohilcicloparafinas). No se dan en proporciones superiores al 0,06% del petróleo bruto.

Los compuestos nitrogenados existen como máximo en proporción de un 0,5%. Se trata de bases orgánicas, como la piridina y sus análogos y derivados.

Los compuestos de azufre son de gran significación, no sólo por su cantidad (de 0,5 a 5%) sino por la corrosividad, olor y otras propiedades indeseables que comunican a las fracciones petrolíferas, que obligan a una depuración —refino—. Contienen

azufre los gases (SH_2), los líquidos (tiofeno, mercaptanos, disulfuros, sulfuros orgánicos) y hasta las fracciones sólidas como los asfaltos y compuestos resinosos de alto peso molecular disueltos en el aceite.

Los compuestos conocidos como asfaltos son, en realidad, estructuras complejas de C, H, O, S, del tipo de la figura (MARKUSON).



También son complejas las estructuras de los carboides, carbenos, asfaltenos y resinas, que actúan como coloides protectores de otros componentes macromoleculares.

La insaturación de las cadenas hidrocarbonadas no se da en los componentes más ligeros. Igualmente, el contenido en S, N y O aumenta al aumentar el punto de ebullición de la fracción petrolífera considerada.

Las proporciones relativas tanto del contenido de impurezas —no hidrocarburos— como de los tipos de hidrocarburos presentes, varían de uno a otro yacimiento. Atendiendo al tipo de hidrocarburo predominante, SACHANEN distingue nueve tipos de petróleo: De base parafínica, con un mínimo de 75% de cadenas parafínicas; de base nafténica, con un mínimo de 75% de naftenos; de base aromática, con un mínimo de 50% de anillos aromáticos; y cinco tipos de *base mixta* (aromático-asfáltica, parafino-nafténica, etc.).

El conocimiento de la base constitutiva del petróleo es importante para el refinador, pues, como se verá luego, el tratamiento que conviene aplicar a un petróleo depende de su constitución. Salvo para la fracción de gas, que es fundamentalmente parafínica en todos los casos, la estructura de los componentes de cada fracción de un determinado petróleo no varía mucho cualquiera que sea la volatilidad que se analice.

El análisis de las fracciones se hace en las refinerías con los analizadores de flujo continuo, que permiten la separación cromatográfica de los distintos hidrocarburos y el análisis de los productos de forma continuada y sin necesidad de la intervención del operador. Los detectores utilizados pueden llevar acoplados espectrofotómetros de absorción o espectrofotómetros de masas para una mejor identificación de las fracciones salientes.

Para la caracterización industrial del petróleo y sus fracciones se utilizan también correlaciones como el *factor de caracterización*, FK, de Watson y Nelson (UOP) y el *índice de correlación*, IC (Bureau of Mines):

$$FK = 1{,}215\ T^{1/3}/d; \qquad IC = (48\,640/T) + 473{,}7\ d - 456{,}8$$

en las que T = temperatura media de ebullición, o sea, aquella a la que pasa por destilación la mitad del producto, en grados Kelvin, y d = peso específico a 15 °C.

Los productos con FK alto —superiores a 12— son parafínicos. Los aromáticos dan el mínimo —de 9 a 11—. En cuanto al IC: si < 15, parafínico; 15-50, nafténico; > 50, aromático.

12.5 EXPLOTACIÓN DEL PETRÓLEO

El petróleo, tal como se encuentra en las profundidades de la Tierra, no tiene prácticamente ninguna utilidad. El inestimable valor que posee lo va adquiriendo a través de las fases de su explotación industrial, que se enumeran a continuación:

1. **Prospección** o estudio geológico del terreno y del subsuelo
2. **Sondeo** o perforación de la tierra para encontrarlo
3. **Extracción** una vez localizado el yacimiento
4. **Transporte** por vía marítima (petroleros) o por vía terrestre (oleoducto) a miles de kilómetros de distancia
5. **Refino** en instalaciones de complejidad creciente para obtener los productos de consumo
6. **Petroleoquímica**. Transformación química en miles de productos derivados, como plásticos, abonos, caucho, fibras, detergentes, etc.

En la jerga petrolera la expresión *upstream* comprende todas las operaciones previas al momento en que el crudo se entrega a las refinerías (1-4). Todo lo demás, es decir, refinación (5), procesos petroquímicos (6), y comercialización constituyen la fase denominada *downstream*.

12.5.1 Prospección

En una prospección se combinan dos tipos de estudios: Geológicos y geofísicos.

Los estudios geológicos comienzan con la observación del terreno, que puede revelar mucho de la geología del subsuelo. Por ejemplo, a los exploradores siempre les interesa hallar *fallas* o *anticlinales*, accidentes geológicos que a menudo crean trampas estructurales en la roca almacén.

El alcance de la prospección visual puede aumentar enormemente con la fotografía aérea, que permite que un observador explore varios kilómetros cuadrados de una sola mirada. Un avance mayor ha sido el desarrollo de las *imágenes por satélite*.

Los estudios geofísicos pueden ser de tipo gravimétrico, magnético o sísmico. Con la ayuda del gravímetro, instrumento cuyo funcionamiento se basa en el principio de la plomada, los geofísicos miden variaciones mínimas de la gravedad en la zona que se estudia. El gravímetro, que mide en miligales (un miligal es la millonésima parte de la fuerza de la gravedad al nivel del mar), detecta la presencia de rocas duras o blandas más o menos cerca de la superficie del suelo. Reuniendo luego estos datos, los geofísicos determinan la presencia de rocas porosas poco densas que podrían albergar petróleo.

Quizás el sistema geofísico más usado actualmente para el estudio del subsuelo es el método sísmico, basado en el registro del eco del sonido: Una onda sísmica, creada artificialmente mediante una explosión por un geótono, se propaga por el subsuelo y al ir atravesando los diversos terrenos sufre una serie de refracciones que serán parcialmente reflejadas por ciertos estratos de rocas. Las ondas emitidas se re-

cogen en sismógrafos muy sensibles situados en la superficie. La velocidad de propagación de las ondas depende de la estructura del terreno, de la existencia de capas duras y de su profundidad.

12.5.2 Sondeo y extracción

Cuando los estudios geológicos y geofísicos han acusado una localización positiva de petróleo, se procede a perforar pozos de evaluación para determinar la extensión del yacimiento, posición de las capas de agua salada y gas y el espesor, porosidad y permeabilidad de la roca madre. Son muchas las perforaciones preliminares pero sólo 1 de cada 50 suele resultar satisfactoria.

Las *bolsas* de petróleo no son lagos subterráneos de petróleo, sino **estratos de rocas porosas impregnadas de petróleo**, **gas** y **agua salada**, análogamente a como un líquido se empapa en una esponja.

Antes de comenzar la perforación se instala la torre o *Derrik*, andamiaje de acero donde se sujeta la perforadora, en cuya cabeza está la barrena o trépano de perforación, que consta de tres conos móviles con dientes de acero reforzado, fijados a menudo con carburo de wolframio. Para rocas muy duras se utilizan puntas de diamante. La perforadora no ataca la roca "en seco". A medida que la barrena perfora, poderosas bombas inyectan un flujo continuo de barro (*lodos de perforación*) formados por una mezcla de arcillas, taninos, bartina y féculas. El papel de los lodos no es solamente humidificar la roca sino también enfriar la barrena y arrastrar cuando la corriente de lodo retorna hacia arriba, los fragmentos de roca cortados por la barrena. Cuando se decide poner en producción un pozo, se retira la torre y se instala un conjunto de tubos y válvulas, comúnmente llamado *árbol de Navidad* (árbol de conexiones), que cierra la cabeza del pozo. Este árbol controla el paso del petróleo desde el pozo, a través de una tubería, a una estación colectora a la cual llega el petróleo de varios pozos.

El petróleo *crudo* se separa del agua y de los sólidos interpuestos canalizando la corriente por un recipiente de tipo ciclónico, por ejemplo. A veces es necesario también eliminar los gases disueltos a saturación que contiene, pues hacen peligroso y difícil el transporte y ocasionan pérdidas. Esta operación se llama **estabilización**.

La figura 12.3 es un esquema del proceso de estabilización que utiliza dos columnas a distintas sobrepresiones. La parte volátil separada por la primera columna se recomprime (de 3 a 15 atm), antes de pasarla a la segunda, para aumentar el rendimiento en producto líquido.

Los yacimientos de petróleo no se encuentran sólo en tierra firme, también hay petróleo bajo el mar. La plataforma continental, esa zona de pendiente suave que normalmente va de cero a doscientos metros de profundidad, es a menudo rica en estructuras petrolíferas. La perforación marina presenta problemas adicionales, ya que los equipos de perforación han de mantenerse firmes aún con fuerte viento y grandes olas.

12.5.3 Transporte

Para transportar el petróleo se utilizan dos medios de transporte: gigantescos **barcos petroleros** y **oleoductos** de caudal continuo. El movimiento del petróleo y sus productos es la mayor operación de transporte que se haya realizado jamás. En cualquier momento, más de la mitad de la carga que cruza los océanos es de petróleo.

Con cinco millones de toneladas de petróleo transportándose diariamente a través de los mares, el riesgo de contaminación marina es muy grave y llega a límites alarmantes. Por eso en 1954 se creó la Convención Internacional para la Prevención

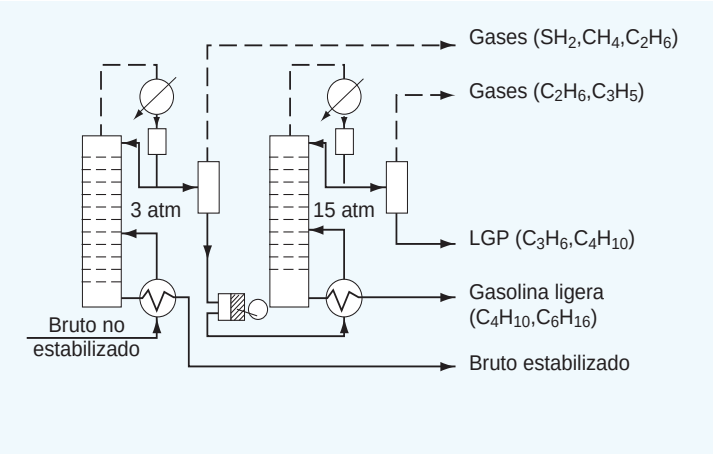


Figura 12.3 Estabilización del petróleo.

de la Contaminación de Mar por el petróleo. Con las medidas adoptadas por éste y otros organismos similares se ha conseguido disminuir los vertidos de petróleo al mar, al menos en un 50%.

Los vertidos al mar pueden deberse a accidentes de petroleros, pero una gran parte se debe a las operaciones de limpieza y deslastre de los tanques. Cuando el petróleo se descarga, un 1% de la carga total queda adherido a las paredes de los tanques; así, en un petrolero de 500 000 t esta cantidad puede pasar de 1000 t. Hoy en día, la limpieza de tanques se hace por el sistema de "carga encima" que consiste en no bombear el agua de los lavados directamente al mar, sino a un tanque de residuos donde se deja reposar para separar el petróleo que sebrenada, bombeándose de vuelta al mar sólo la fracción acuosa, y dejando en el tanque el petróleo sobrenadante, encima del cual irá la nueva carga. La legislación internacional prohibe hacer todas las operaciones de lavado a menos de 50 millas de la costa.

12.5.4 El refino

Las operaciones *downstream* comienzan con el refino, término éste que, por extensión, se aplica a todos los procesos que se llevan a cabo en las refinerías.

El bruto estabilizado se elabora en la refinería de acuerdo con el destino que se fije para los productos, destino que depende también de la constitución molecular, o sea, de lo que se llama *base* del crudo.

El trabajo de la refinería tiene cuatro objetivos básicos:

a) *Separar* el crudo en las distintas fracciones de acuerdo con las necesidades del mercado (gasolinas, gasóleo, etc.) mediante la **destilación fraccionada** o **fraccionamiento** del crudo.

b) *Convertir* las fracciones de menor demanda en el mercado en otras de mayor demanda, fundamentalmente gasolinas, mediante la ruptura térmica o catalítica, **craqueo**.

c) *Modificar* las estructuras de las cadenas carbonadas de las gasolinas para elevar su calidad carburante mediante el **reformado**.

d) *Depurar* los productos obtenidos eliminando los compuestos indeseables (tiocompuestos, etc.) mediante una operación que constituye el **refino final**.

La capacidad refinadora de crudo es hoy un índice del desarrollo industrial. En 1992 se han refinado en el mundo 3300 millones de toneladas. Casi un 30% del total corresponde a EE. UU., y un 17% a Europa Occidental.

La capacidad de destilación primaria española es de 63 millones de t/año (1992). En la tabla 12.1 se dan los datos de la cantidad de crudo tratada en 1992 en las principales refinerías españolas.

Tabla 12.1 Capacidad de las refinerías españolas.

Empresa	Localización	Capacidad nominal de tratamiento de crudos (t/año)	Capacidad de almacenamiento de crudos (m^2)	Capacidad de almacenamiento de productos (m^3)	Crudo tratado en 1992 (t)
Compañía Española de Petróleos (CEPSA)	Tenerife	6 500 000	550 000	1 200 000	3 705 000
Compañía Española de Petróleos (CEPSA)	San Roque (Cádiz)	8 000 000	860 000	1 210 000	8 625 000
Repsol Petróleo, S. A.	Escombreras (Murcia)	5 000 000	1 055 000	1 431 000(1)	4 573 000
Repsol Petróleo, S. A.	Puertollano (Ciudad Real)	6 000 000	970 000(2)	935 000	6 738 000
Repsol Petróleo, S. A.	Tarragona	8 000 000	785 000	898 600	8 284 000
Repsol Petróleo, S. A.	Bens (La Coruña)	6 500 000	582 854	922 360	5 634 000
ERTOIL	P. de la Frontera (Huelva)	4 000 000	618 000	741 660	3 390 000
B. P. Mediterráneo	Castellón	6 000 000	657 000	737 000	4 264 000
Petróleos del Norte, S. A. (PETRONOR)	Muskiz (Vizcaya)	12 000 000	1 099 000	1 105 600	9 548 000
Asfaltos Españoles, S. A. (ASESA)	Tarragona(3)	1 400 000	318 800	204 640	540 000
Total		63 400 000	7 495 654	9 385 860	55 300 000

(1) Se incluyen 131 000 m^3 de lubricantes y asfaltos.
(2) Incluye capacidad en cabecera (Málaga) de 481 000 m^3.
(3) Esta refinería sólo obtiene productos no energéticos.
Fuente: OILGAS, 1993.

12.5.4.1 Fraccionamiento del crudo

En su forma más general, el fraccionamiento se practica en instalaciones como la de la figura 12.4 en las que se obtienen las fracciones que se indican en la tabla 12.2. En estas instalaciones el crudo se calienta en una retorta tubular y se alimenta así la columna primera, cuya fracción de cabeza da el gas y la gasolina. En sendas corrientes laterales extraídas de la columna, se rectifican las fracciones de queroseno y gasóleo, quedando como residuo o *cola* un producto que a su vez se fracciona seguidamente en un sistema análogo, pero que trabaja a vacío o por arrastre con vapor de agua para evitar la descomposición térmica de especies que hierven a más de 320 °C; con ello se obtienen nuevas cantidades de gasóleo, unas fracciones centrales (de las que suelen extraerse productos lubricantes[1]) y un residuo que se emplea como combustible

[1] Esto es así si el crudo es parafínico, pues estas fracciones son entonces aptas para la lubricación. De los crudos asfálticos no se obtienen lubricantes de calidad, por eso estas fracciones se reducen a una, llamada aceite pesado, que luego se craquea para sacar más gasolina.

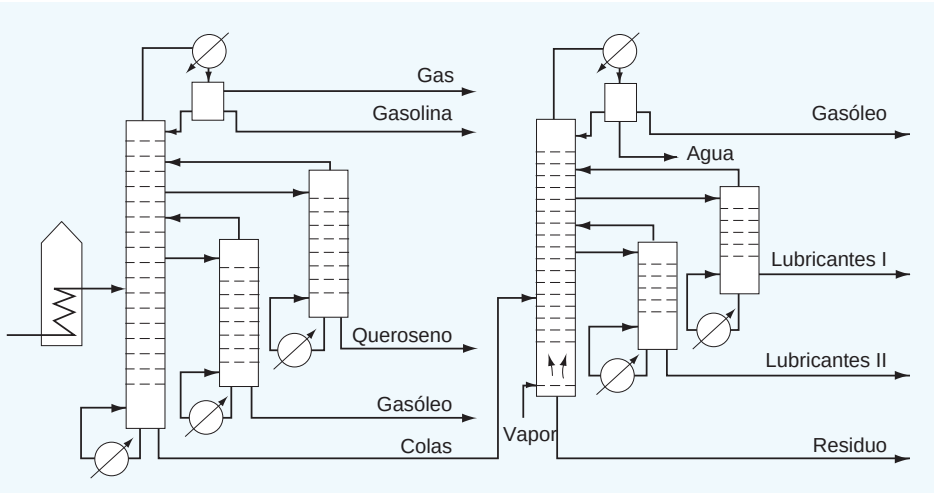


Figura 12.4 Fraccionamiento por volatilidad del crudo estabilizado.

(mazut) o para revestir las carreteras (asfalto) cuando no puede aprovecharse también para lubricantes. Las fracciones usuales que se separan del crudo se reseñan en la tabla 12.2 por orden de volatilidad decreciente. Este esquema general puede alterarse según las necesidades del mercado y de acuerdo con la naturaleza del crudo.

Tabla 12.2 Fracciones obtenidas en la refinería por orden de volatilidad y longitud de las cadenas.

	Producto	Intervalo temp. ebullición	Longitud de la cadena carbonada	Aplicaciones
Fracciones ligeras	Gas de refinería	< 20 °C	C_1- C_2	Combustible para la refinería,
	(GLP)	< 20°C	C_3- C_4	calefacción doméstica e industrial
	Gasolina directa	40-150 °C	C_5- C_9	Carburante para automóviles
	Nafta pesada	150-200 °C	C_{10}- C_{12}	Materia prima para productos químicos, disolvente
Fracciones medias	Queroseno	170-250 °C	C_{13}- C_{17}	Lámparas de aumbrado, carburante para turborreactores
	Gas-oil	250-320 °C	C_{17}- C_{20}	Carburante para motores Diesel Calefacción doméstica
Fracciones pesadas	Fuel-oil ligero	340-400 °C		Combustible para buques, locomotoras, etc.
	Fuel-oil pesado	400-500 °C	C_{20}- C_{35}	Materia prima para Lubricantes Ceras y parafinas Cremas Aceites esenciales
	Asfaltos	> 500 °C	> C_{35}	Pavimentación, techado Impermeabilización Abrasivos, electrodos

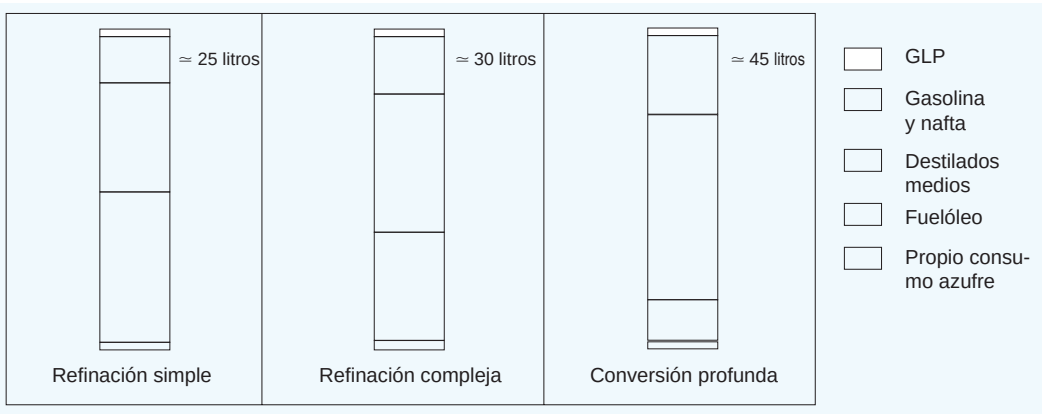


Figura 12.5 Rendimientos de un petróleo crudo en los distintos procesos.

12.5.4.2 Procesos de conversión. Craqueo

Normalmente, la proporción de gasolina que puede sacarse de un crudo no es tan elevada como fuera de desear, pues el principal cliente de la refinería es el motor de gasolina. Por otra parte, las proporciones de productos pesados son mayores de lo que normalmente pide el mercado ya que el gas natural, la energía nuclear y el carbón han ido sustituyendo por motivos económicos al fuel-oil para uso doméstico e industrial y para la generación de electricidad.

Por ende, las refinerías han ido adaptándose para producir cada vez mayor porcentaje de fracciones ligeras, que son los productos más valiosos del barril de crudo. De la refinería que hacía simplemente el fraccionamiento del crudo por destilación atmosférica o al vacío se ha pasado primero a la refinería más compleja que convierte por vía craqueo térmico, catalítico o hidrocraqueo las fracciones pesadas de la destilación al vacío en fracciones ligeras, y por último a las refinerías que utilizan procesos de conversión más profundos, consiguiendo así un barril más "blanco".

En la figura 12.5 se representan los rendimientos obtenidos de un crudo de petróleo típico del Medio Oriente por refinación simple, refinación compleja y conversión profunda.

El craqueo térmico

Consiste en la ruptura de las cadenas carbonadas por la acción del calor (400-650 °C). Las cadenas se rompen, deshidrogenan o polimerizan produciendo parafinas más cortas, olefinas, naftenos o aromáticos, según los casos.

> La ruptura de la cadena se produce por la escisión homolítica de un enlace de un par de electrones. Los radicales libres formados son muy reactivos y pueden evolucionar de diferentes maneras.

En principio, la ruptura de un hidrocarburo da lugar a una nueva parafina más corta y a una olefina.

$$\underset{}{C_{12}H_{26}} \longrightarrow \underset{\text{parafina}}{C_6H_{14}} + \underset{\text{olefina}}{C_6H_{12}} + Qcal$$

Si la temperatura es suficientemente alta, al craqueo de la molécula original le sigue el de los productos, hasta que en definitiva se obtendría carbono e hidrógeno, que son los productos finales del craqueo a fondo.

Cabe considerar dos aspectos de interés para prever el resultado del craqueo:

- Conocimiento de la dependencia entre la **energía libre de formación de un HC** —identificado por su número de átomos de carbono— y la temperatura
- Sensibilidad de las distintas uniones atómicas que forman los HC, juzgadas a través de las **energías necesarias para la rotura** de cada una de ellas.

La energía libre de formación, en la serie parafínica lineal, viene dada por:

$$\Delta F = 18\,700 - 500n - 26{,}9T - 1{,}0nT$$

en la que n = número de átomos de carbono y T = temperatura absoluta. Tanto más negativo será ΔF cuanto mayor sea n, para cada temperatura. El análisis de esta fórmula indica también que para un n determinado hay una T mínima que deberá alcanzarse para que el craqueo sea termodinámicamente posible.

Las energías necesarias para la rotura han sido calculadas —energías de unión— y se recogen en la tabla 12.3.

De acuerdo con los datos de dicha tabla, en la figura 12.6 se representa esquemáticamente el probable orden de fractura que experimentaría un hidrocarburo complejo calentado a temperatura suficiente.

> Hay que entender que esto sería así si, por ejemplo, las cadenas parafínicas originadas por la fractura 1 de la figura no vuelven a ser descompuestas, si su tamaño es suficientemente grande, antes de producirse la fractura C—C (la 2) o la deshidrogenación (3), etc. En la existencia de tanta posibilidad radica la complejidad estructural de los productos del craqueo.

Desde el punto de vista cinético, el craqueo habría de responder a una reacción mononuclear. Pero esto no se cumple más que en los primeros momentos; al poco tiempo, las reacciones secundarias son más importantes que la principal.

El craqueo térmico en la práctica

De acuerdo con lo dicho, la realización del craqueo obligará a calentar la fracción tratada a una temperatura determinada y de la forma más homogénea posible, y luego separar las fracciones originadas de acuerdo con su volatilidad. Estas operaciones habrán de ser continuas, dada la alta escala en que han de efectuarse.

Tabla 12.3 Energías de unión de los átomos en los hidrocarburos.

Tipo de unión	Energía (kcal)	Tipo de unión	Energía (kcal)
1. C—C	71	5. C—H	101
2. C—C	80	6. C=C	125
3. C—H	92	7. C≡C	166
4. C—C	96		
C = carbono alifático		*C* = carbono aromático	

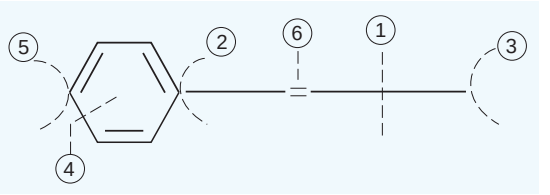


Figura 12.6 Representación esquemática del orden de sensibilidad a la temperatura de las distintas uniones de un hidrocarburo complejo.

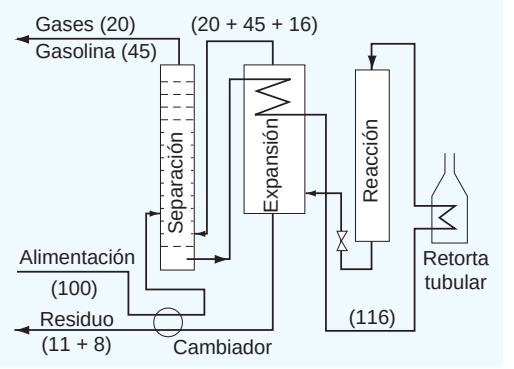


Figura 12.7 Craqueo térmico. (Las cifras representan cantidades en peso, según Fig. 12.9.)

En la figura 12.7 se representa, muy simplificada, una instalación de craqueo muy clásica.

El aceite a craquear —una fracción pesada, por supuesto— se alimenta a través de la columna de separación para ayudar a ésta en su efecto extractivo. Impulsado por una bomba de circulación y compresión, pasa a la retorta tubular calentada por combustión de los aceites residuales. El producto craqueado en la retorta pasa a una cámara de reacción para lograr el tiempo de residencia adecuado y por último los productos finales sufren expansión (*flash*) en la que se separa la parte residual más pesada destinada a combustible y las fracciones más volátiles se rectifican en una columna de platos, a cuyo fondo va el aceite parcialmente craqueado que se recircula a la retorta junto con la alimentación, y sus productos de cabeza (gases y gasolina) se separan posteriormente, por condensación.

Pieza esencial del proceso es la retorta tubular. Está formada por una sección de tubería de acero refractario, que se calienta exteriormente, por convección y radiación, mediante la llama y gases de la combustión del combustible. A pesar de la elevada turbulencia con que fluye el aceite por su interior, es inevitable un cierto grandiente de temperatura al que se debe en buena parte la heterogenenidad de los productos del craqueo. Con el tiempo, las paredes tubulares interiores se recubren de coque, que se elimina por combustión —gasificación con aire— vapor de agua. Esto obliga a interrumpir el trabajo y para evitar estas paradas se ideó el método Thermofor que utiliza un sólido cerámico, en bolas, como vehículo de transmisión de calor (Fig. 12.8).

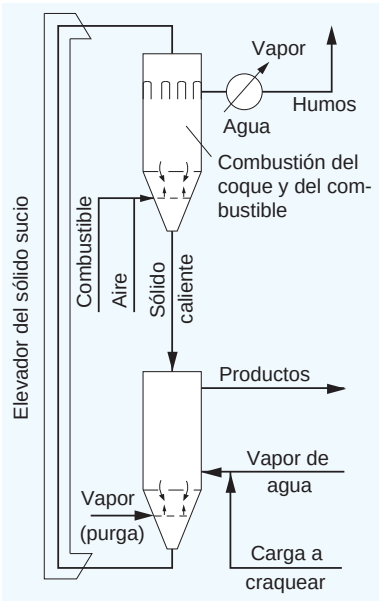


Figura 12.8 Craqueo con transmisión indirecta de calor, sistema Thermofor.

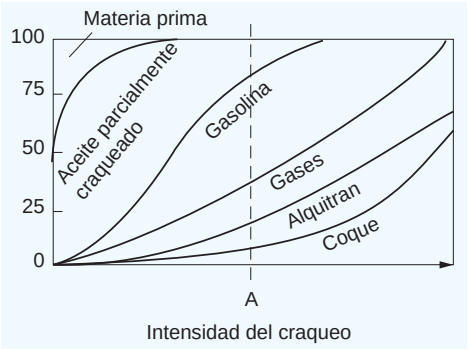


Figura 12.9 Tranformación de la materia prima en función de la intensidad de craqueo.

El craqueo se practica en fase líquida o en fase vapor. Ello depende de la volatilidad del aceite tratado y de la presión y temperatura de trabajo. Las condiciones más corrientes de fase líquida (preferentemente para tratar aceites pesados) es de unos 450 °C y 10-80 atm. En fase vapor (así se tratan gasóleo ligeros y querosenos) las temperaturas son algo más altas, 500 °C o más y la presión nunca llega a las 4-5 atm.

La proporción de la carga que se transforma en gasolina varía con la temperatura y el tiempo. Dentro de ciertos límites, el producto de ambos factores define la intensidad del tratamiento. En la figura 12.9 se recoge un ejemplo de composición de los productos en función de dicha intensidad.

En la figura 12.9 el máximo rendimiento en gasolinas se produce hacia la intensidad A. La composición del producto craqueado es 16% aceite a medio craquear, 45% gasolina, 20% gases, 11% alquitrán (residuo), 8% coque; son las relaciones de las ordenadas de cada campo respecto a la total.

El rendimiento en gasolina llega a veces al 75-80%.

En los productos, gases incluso, abundan los compuestos olefínicos, como era de suponer.

Cuando se trabaja a elevada presión disminuye la proporción de gases, por estar favorecida la polimerización de las olefinas gaseosas, muy reactivas, y las gasolinas obtenidas tienen mayor proporción de productos ramificados formados por alcohilación a expensas de las olefinas gaseosas y cicloparafinas originadas por isomerización. En condiciones extremas puede haber ciclación y posterior deshidrogenación, formándose productos aromáticos.

En las refinerías modernas el craqueo térmico ha quedado desplazado por el craqueo catalítico. Sigue utilizándose fundamentalmente para tres objetivos:

- *Visbreaking* o reducción de la viscosidad de los residuos pesados de la destilación atmoférica o al vacío.
- Producción térmica de gasóleo.
- Coquización, para aprovechar al máximo las partes volátiles.

Para obtener el máximo rendimiento en gasóleo, después de efectuar el "visbreaking" se someten los destilados a un doble fraccionamiento y las fracciones pesadas a un craqueo térmico a mayor temperatura y presión (500 °C, 20-25 bares).

La coquización es un craqueo térmico más profundo que los dos anteriores. El objeto de esta operación es que el residuo quede tan pobre en hidrógeno que se forme coque, pero el coque no se produce en el horno, si no en grandes cámaras de coquización a la salida de aquél; estas cámaras tienen una capcidad de 500 a 1500 m^3 con objeto de retener la producción de coque de un día. La temperatura en las cámaras de coquización es de 400-500 °C y la presión de 2-3 bares. Las cámaras trabajan alternativamente de forma que mientras una se llena otra se vacía.

El craqueo catalítico

Las operaciones de craqueo térmico se han perfeccionado con el empleo de catalizadores que han permitido disminuir las temperaturas y las presiones y mejorar el rendimiento en gasolina, aumentando asimismo su calidad carburante al producir una mayor ramificación en las cadenas.

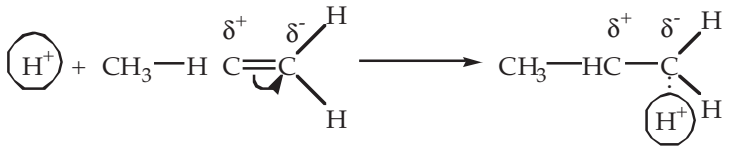
La diferencia fundamental entre las reacciones de craqueo térmico y catalítico es que las primeras se producen a través de un mecanismo de radicales libres y las segundas mediante la producción de carbocationes producidos por la adición de catalizador.

(Un carbocatión es un ion que contiene un átomo de carbono con un sexteto de electrones en lugar del octeto habitual y, por lo tanto, carga positiva.)

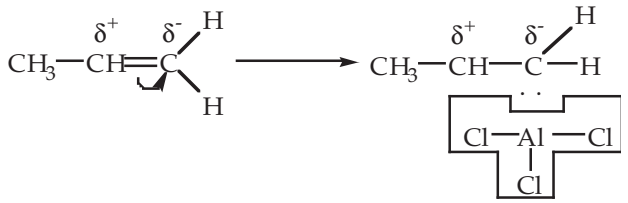
Los catalizadores empleados pueden ser dadores de H^+ —tipo Ácidos de Bronsted— o transportadores de electrones —tipo Ácidos de Lewis ($AlCl_3$)—. En ambos casos el catalizador inducirá la polarización de los electrones π del doble enlace de un alqueno, comenzando así la reacción. Por tanto para este tipo de reacciones será imprescindible la presencia de cadenas insaturadas. Las fracciones de destilación directa no suelen contener olefinas, los dobles enlaces necesarios para esta reación se

crean por reacciones laterales de craqueo térmico que se producen debido a la temperatura a que se lleva a cabo la reacción catalítica.

Si el catalizador es un dador de protones, al fijarse éstos sobre el doble enlace de un alqueno lo transformarán en carbocatión.

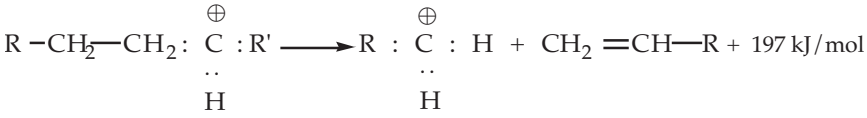


Si se utilizan catalizadores tipo Cl_3 C (ácidos de Lewis) —compuestos con una zona de defecto de electrones— encajarán en el C negativo formando un compuesto intermedio.



Los carbocationes son iones inestables que evolucionan hacia formas más estables según varias reacciones.

1) **β-ruptura de la cadena carbonada** por el carbono β con formación de un alqueno y un carbocatión más pequeño. El alqueno a su vez puede aceptar otro protón y transformarse en un nuevo carbocatión que seguirá reaccionando, de forma que el craqueo catalítico es una reacción en cadena. La β-ruptura es endotérmica y requiere un aporte de energía aproximadamente igual + 197 kJ/mol.

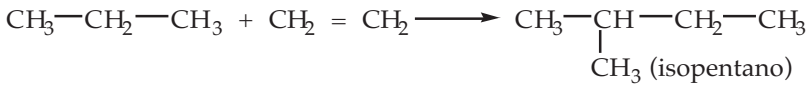


Los carbocationes primarios son siempre más inestables que los secundarios y estos más inestables que los terciarios, como consecuencia los carbocationes primarios se reordenan internamente transformándose en secundarios. Este proceso se lleva a cabo con una liberación de energía de aproximadamente igual a –109 kJ/mol.

Por tanto la reacción completa necesitará un aporte de energía de 88 kJ/mol.

$$\Delta H = 197 \text{ kJ/mol} - 109 \text{ kJ/mol} = 88 \text{ kJ/mol}$$

2) **Adición de un alqueno** (**Alcohilación**).



3) **Desplazamiento de algún átomo** de hidrógeno lo que produce el desplazamiento del doble enlace.
4) **Metil o alquil-desplazamiento**.

Si se aplica el craqueo catalítico a fracciones pesadas aparecen dos inconvenientes: el envenenamiento de la mayor parte de los catalizadores por el azufre contenido en la fracción —difícil de desulfurar previamente— y la prontitud con que se recubren de coque por la elevada proporción C/H de los aceites pesados, con lo que hay que regenerarlos quemando la capa de coque.

Catalizadores empleados
En el craqueo y reformado catalítico se han utilizado dos tipos de catalizadores: 1) Ácidos y 2) Metales y óxidos metálicos.

1) Entre los catalizadores ácidos se distinguen:

1.1. Ácidos de Bronsted —dadores de protones—. Se utilizan los ácidos fluorhídrico, sulfúrico y fosfórico cuando las reacciones se dan a temperaturas a las que los ácidos son estables.
1.2. Ácidos de Lewis —transportadores de electrones— Al_2O_3, $FeCl_3$, BF_3.

2) Para reacciones de hidrogenación y deshidrogenación se utilizan metales del grupo VIII de la tabla periódica (Pt, Pd, Rd); óxidos metálicos de molibdeno, cobalto y cromo y sulfuros de wolframio y niquel.

A partir de 1965 se introducen en la tecnología del petróleo los catalizadores heterogéneos (zeolitas sintéticas) y su consumo ha aumentado progresivamente a partir de entonces. La demanda mundial de estos catalizadores fue de cuatro mil millones de dólares en 1990. Respecto de los catalizadores homogéneos presentan la ventaja de una mayor facilidad de separación y recuperación, además de la mayor actividad. El tipo más usado en los procesos petrolíferos y petroleoquímicos consta generalmente de un portador, que es un sólido poroso e inerte, generalmente de sílice o alúmina o una combinación de ambas, en el cual se depositan las sustancias catalíticamente activas, generalmente óxidos metálicos. La adición de los componentes activos sobre la superficie del portador se hace por varias técnicas: impregnación, precipitación, intercambio iónico , etc. El portador, que sigue seco en su exterior, aumenta de peso en un 50% o más después de esta adición y se hornea posteriormente para fijar el metal activo. La estructura porosa les da una gran área superficial que puede ser hasta de 300 m^2/g.

La fórmula general es:

$$(R, R_2') O \cdot Al_2O_3 \cdot n\ SiO_2 \cdot m\ H_2O$$

R: catión metálico
R': catión alcalino
n: varía entre 2 y 12
m: variable

El tamaño de poro en las zeolitas catalíticas varía entre 8 y 10 Å, este pequeño tamaño presenta buena actividad catalítica pero tiene el inconveniente de que se obstruye fácilmente con las impurezas metálicas de los reactivos —y hay que regenerar el catalizador—. Los poros más anchos ofrecerán más larga vida catalítica pero menor índice de conversión. Este dilema se soluciona con la fabricación de distintos tipos de catalizadores adaptados al contenido metálico del material de carga.

El craqueo catalítico en la práctica

Se practica de manera semejante al térmico, pero intercalando en la cámara de reacción el lecho catalítico para que lo atraviesen los vapores a reformar. Este sería el sistema *de lecho fijo*. El depósito de coque, que de todas formas se produce, obliga a trabajar con doble lecho; mientras uno está en funciones se pasa por el otro una corriente de aire caliente que quema la carbonilla y libera la superificie del catalizador.

Como esta forma intermitente de trabajo no puede ser muy eficaz, se ha evitado de varias maneras, por ejemplo: empleando sistemas análogos al thermofor, en el que las bolas de material cerámico se sustituyen por el catalizador granulado; o también operando en doble lecho fluidizado (Fig. 12.10), uno de cuyos lechos trabaja en catálisis y simultáneamente el otro se descoquiza por combustión, pasando continuamente el catalizador granular microsférico —unos 50 micrones de diámetro— de uno a otro. Las ventajas del sistema fluidizado son las conocidas de este tipo de contacto, especialmente la gran producción por unidad.

El resto del proceso —separación— es análogo también al craqueo térmico.

En general, el reformado da muy elevados rendimientos en gasolina y mucho menor en gases, pues las reacciones catalíticas indicadas transforman las olefinas y parafinas gaseosas en hidrocarburos alcohilados, nafténicos y aromáticos, líquidos. Tampoco abundan los líquidos pesados porque las relativamente elevadas temperaturas de trabajo tienden a revertirlos a formas sencillas, gaseosas, que acaban por entrar en el ciclo catalítico.

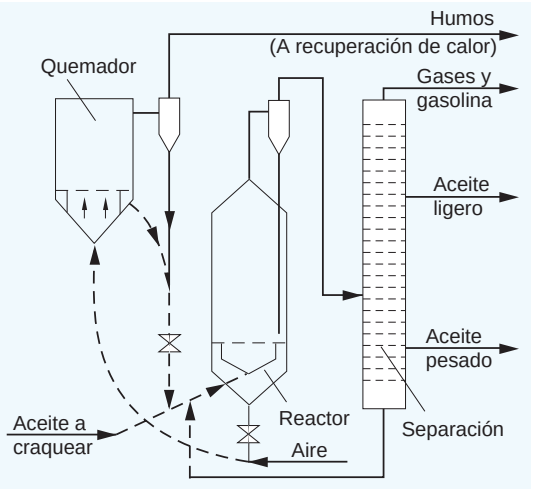


Figura 12.10 Craqueo catalítico en lechos fluidizados.

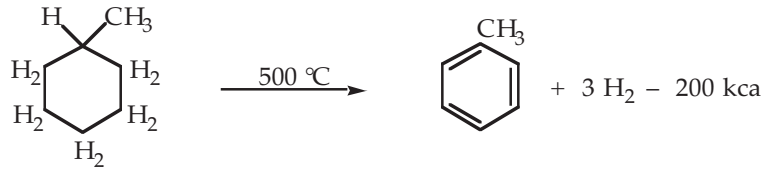
12.5.4.3 El reformado

Los procesos de reformado son en muchos casos similares a los de craqueo catalítico, se diferencian de estos fundamentalmente por el objetivo para el que se realizan: El craqueo se utiliza para incrementar la cantidad de gasolina producida y el reformado para aumentar la calidad carburante de la gasolina y elevar su poder antidetonante, o índice de octano (IO).

El reformado catalítico se desarrolló cuando se introdujeron los primeros catalizadores de platino sobre alúmina. La composición de los catalizadores empleados es muchas veces secreto de fabricación, los más usados contienen 0,2-0,8% de platino que puede ir o no acompañado de activadores metálicos y alrededor de un 1% de halógeno.

Algunas de las reacciones más importantes del reformado son:

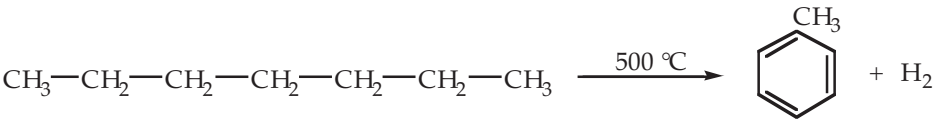
1) **Deshidrogenación de las cadenas cíclicas**. Con esta reacción se produce la transformación de los cicloalcanos en aromáticos. Estas reacciones son marcadamente endotérmicas, por ejemplo:



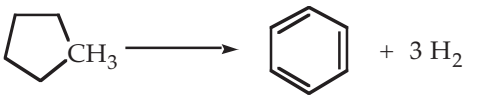
Metilciclohexano
IO = 75

Tolueno
IO > 100

2) **Deshidrociclación** de alcanos para formar aromáticos.



3) **Deshidroisomerización** de los alquilciclopentanos para formar aromáticos.



4) **Deshidrogenación** de alcanos.

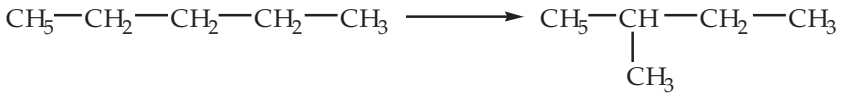
5) **Isomerización catalítica**.

La gasolina estabilizada procedente de la destilación atmosférica sólo contiene pequeñas cantidades de hidrocarburos susceptibles de ser transformados en aromáticos y por ello las operaciones del *platforming* no mejoran demasiado su índice de octano. Se han buscado por tanto otros procedimientos para ramificar las cadenas rectas de estas gasolinas con objeto de aumentar su octanaje.

El más antiguo de los catalizadores empleados ha sido el Al_3C, este compuesto permite ramificar las cadenas de hexano y heptano a temperaturas de 110 °C, pero

tiene el inconveniente de hidrolizarse a clorhídrico y producir acciones corrosivas en las unidades donde se emplea. Se han empleado por tanto otros catalizadores heterogéneos como por ejemplo zeolitas y platino en Al_2O_3.

Una típica reacción de isomerización es la siguiente:

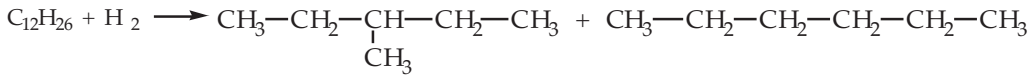


n-Pentano 2-Metilbuteno

Los alcanos producidos por esta reacción suelen someterse posteriormente a procesos de alcohilación o polimerización.

6) **Hidrocraqueo de las parafinas**.

Es este un proceso de craqueo con adición simultánea de hidrógeno. Con esta reacción se produce la ruptura de los hidrocarburos parafínicos y la hidrogenación inmediata de las olefinas que resultan. Son reacciones exotérmicas relativamente lentas que tienen lugar de la última sección de los reactores.



Isohexano n-Hexano

En las refinerías modernas se utiliza el hidrocraqueo para tratar materias petrolíferas pesadas, de alto peso molecular.

El hidrógeno se produce en las reacción 1, 2, 3, 4 mientras que la reacción 6 consume hidrógeno. El hidrógeno producido transforma también los alquenos insaturados por lo que las gasolinas reformadas no contienen alquenos. Las reacciones que producen hidrógeno predominan sobre las que consumen este gas, por lo que los gases desprendidos contienen un alto porcentaje de hidrógeno y se utilizan para el hidrotratamiento.

Los procesos de reformado catalítico se verifican en tres tipos de instalaciones que se diferencian fundamentalmente en la posibilidad de la regeneración del catalizador *in situ*.

12.5.4.4 Tratamientos de depuración

Son los procesos de depuración los que constituyen el refino en el más estricto sentido de la palabra. Los tratamientos de depuración se llevan a cabo, bien en los productos intermedios para prepararlos para ulteriores procesamientos, bien en los productos finales para aumentar su pureza.

El objetivo principal de estos tratamientos es eliminar los compuestos sulfurados. El más importante es el hidrotratamiento; los demás tratamientos pueden agruparse en refino químico y físico.

Hidrotratamiento

Este método de refino consiste en una hidrogenación catalítica a presión. Es de naturaleza química, pero puede también sustituir al refino físico. La figura 12.11 representa una instalación simplificada de este tipo.

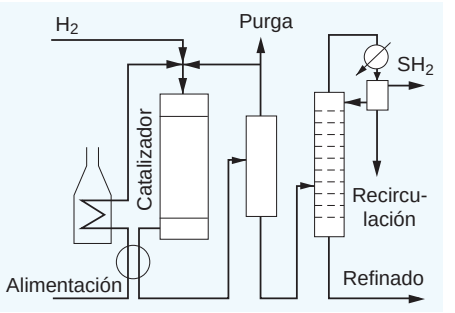


Figura 12.11 Esquema de una instalación de hidrotratamiento.

El hidrotratamiento se aplica a todo tipo de fracción. Está especialmente indicado para refino de fracciones lubricantes. Actualmente tiende a aplicarse a varios tipos de gasóleos por las restricciones legales que impiden quemar combustibles azufrados en las calefacciones domésticas urbanas y en otras zonas de gran concentración humana.

Las reacciones que ocurren durante este proceso son fundamentalmente:

1) Reacciones de desulfuración (mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos o benzotiofenos).

$$R{-}SH + H_2 \longrightarrow R{-}H + SH_2$$

2) Reacciones de eliminación de nitrógeno (piridinas, quinolinas, pirrol e indol).

$$+ \ 5\,H_2 \longrightarrow C_5H_{12} + NH_3$$

3) Reacciones de eliminación de oxígeno (fenoles, peróxidos, etc.).

$$C_6H_5 \cdot OH + 0{,}5\,H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H_2$$

4) Hidrogenación de dobles enlaces (transformación de alquenos, dialquenos y aromáticos en hidrocarburos saturados).

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Los catalizadores usados son generalmente mezclas de MoO_3 y $CoMoO_4$ sobre de óxido de aluminio. Cuando el hidrotratamiento se lleva a cabo con el único propósito de eliminar el azufre se le llama *hidrodesulfuración*.

Proceso Claus

El ácido sulfhídrico que se produce en procesos de depuración como por ejemplo la desulfuración, así como el producido durante el procesado del gas natural se transforma a azufre elemental por el proceso Claus.

El proceso Claus se lleva a cabo en dos etapas. En la primera el SH_2 se quema con una cantidad de aire controlada para que se produzca solamente la combustión de 1/3 del total.

$$3\ SH_2 + 1{,}5\ O_2 \rightleftharpoons 2\ SH_2 + SO_2 + H_2O$$

$$\Delta H = -5119\ \text{kJ} = -124\ \text{kcal}$$

En la segunda etapa los 2/3 del SH_2 remanente reaccionan con el SO_2 formado en la primera etapa, transformándose en azufre y agua.

$$2\ SH_2 + SO_2 \rightleftharpoons 3\ S + 2\ H_2O$$

$$\Delta H = 47\ \text{kJ} = -35\ \text{kcal}$$

Refino químico

Se efectúa sobre todo en las fracciones lubricantes. Se realizan dos tipos de tratamientos.

1) Tratamiento con ácido sulfúrico
2) Lavado con álcali

Con el tratamiento con ácido sulfúrico muchas de las impurezas precipitan o se disuelven en la fase ácida. Las principales reacciones que tienen lugar son:

- Sulfuración de los aromáticos y tiofenos
- Oxidación del SH_2 y los mercaptanos
- Esterificación de los alquenos
- Polimerización de los dialquenos
- Precipitación de las resinas y asfaltenos
- Disolución en la fase ácida de los sulfuros y sulfonas
- Disolución y neutralización de las bases nitrogenadas

El refino de lubricantes requiere entre 10 y 200 kg de ácido sulfúrico por tonelada de productos y la temperatura deberá mantenerse lo más baja posible para evitar las reacciones entre el sulfúrico y los hidrocarburos saturados.

Las *fracciones pesadas*, como ciertos cortes de lubricantes de crudos asfálticos, se refinan también químicamente por tratamiento con sulfúrico y aireación simultánea, con objeto de polimerizar las sustancias insaturadas que harían al aceite muy sensible a la oxidación y formación de lodos. Estos aceites se lavan después de separar la capa ácida con lejía de NaOH o agua de cal —que neutraliza el ácido remanente y los ácidos nafténicos posiblemente presentes— y por último se decoloran absorbiendo con tierras activadas los componentes solubles de mayor peso molecular.

Refino físico

Este tipo de refino se aplica por lo general a las fracciones pesadas, o sea, a aceites pesados y a residuos de la destilación primaria. Su objeto es variable:

a) Separar las fracciones de parafina cérea contenida en las *fracciones pesadas de los crudos parafínicos*, para evitar que la presencia de estos compuestos tan fácilmente congelables perjudique la fluidez del lubricante. La operación se llama *desparafinado*.
b) Separar las materias asfálticas contenidas en los *aceites pesados de los crudos asfálticos*, para evitar la aparición de residuos sólidos —asfaltos— en los aceites lubricantes de este origen. La operación se llama *desasfaltado*.
c) Fraccionar los aceites lubricantes eliminando de ellos —aparte la parafina cérea y los asfaltos, si es el caso— aquellos hidrocarburos, como los muy aromáticos, que no son aptos para la lubricación. La operación se llama refino por *extracción con disolventes*.

El *desparafinado* se realiza por enfriamiento directo de la fracción y filtración o centrifugación de la parafina cristalizada. La viscosidad de estas fracciones aconseja por lo general incorporar un disolvente volátil —propano, metiletilcetona— que aporte fluidez y con ello facilidad para que cristalice bien la parafina y sea fácilmente filtrable. Después se recupera el disolvente por destilación.

El *desasfaltado* se realiza también por adición de un disolvente de la fracción hidrocarbonada, pero que no disuelve a los asfaltos. El más utilizado es el propano líquido. Los asfatos están dispersos coloidalmente en la fracción, protegidos por las resinas; el propano disuelve a éstas, lo que hace que las materias asfálticas precipiten. Una vez separadas, se recupera el disolvente.

La extracción con disolventes (sistema líquido-líquido) se aplica a las fracciones pesadas mixtas. El disolvente, inmiscible en el mayor grado posible, disuelve preferentemente las especies de carácter muy aromático y nafténico, y menos a las de mayor carácter parafínico que son las preferidas para la lubricación. Separadas las capas, se recupera por destilación el disolvente contenido en la capa de "extracto" —y en la de "refinado"—. El extracto, por su naturaleza, se presta a obtener gasolinas aromáticas, por craqueo, o se destina a aceite combustible (fuelóleo). Como disolventes se emplean el SO_2 licuado, el furfural, el fenol, la mezcla fenol-propano (Duosol), etcétera.

El orden en que se practican las tres operaciones comentadas suele ser: desasfaltado, extracción por disolventes y desparafinado. No siempre se necesita el triple tratamiento.

La decoloración por adsorción con tierras activadas y subsiguiente filtración o centrifugación se emplea mucho para preparar lubricantes y también para eliminar de las gasolinas componentes muy reactivos, como olefinas y compuestos de azufre presentes en pequeña proporción.

12.6 LOS PRODUCTOS DE LA REFINERÍA

12.6.1 Los gases

Como se habrá podido apreciar, hay dos tipos de gases: *los directos*, que proceden de la estabilización y del fraccionamiento, y *los de craqueo*. La diferencia esencial entre unos y otros es que los primeros son saturados y no tienen H_2 libre, y los segundos son ricos en olefinas e hidrógeno.

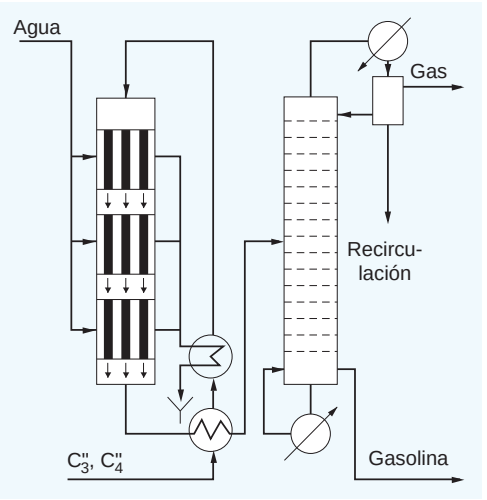


Figura 12.12 Polimerización catalítica de gases a gasolinas.

Los directos se emplean:

- Por su poder calorífico elevado, para producir vapor y/o energía eléctrica.
- Para el consumo doméstico en forma líquida, en botellas a presión (butano).
- Par obtener H_2 o H_2 + CO (gas de síntesis) por *craqueo al vapor*.
- Para ser craqueados y transformados en olefinas e, incluso, en acetileno, como se verá al estudiar la Petroleoquímica (importante rama de la Industria química que utiliza como materias primas los derivados inmediatos del petróleo).

Las olefinas o gases de craqueo se emplean, a su vez:

- Para convertirlas en gasolinas, por reversión. La figura 12.12 es un esquema del tratamiento de polimerización catalítica en el que la catálisis se efectúa en el interior de varios tubos en paralelo-serie, refrigerados por agua; el vapor formado sirve para precalentar la alimentación.
- Para alcohilar parafinas y obtener "alcohilados" (*alquilatos*) para adicionar a las gasolinas.
- Para síntesis químicas variadísimas, previa separación de las especies que interesen (etileno, propileno, butileno, isopreno, etc.), como se verá en Petroleoquímica.

12.6.2 Las gasolinas

Se recordará que en la refinería se manejan varios tipos de gasolina: la *ligera*, producida en la estabilización; la *directa*, que se obtiene en el fraccionamiento; la *de craqueo* y reformado y las *de reversión* gaseosa.

Tres condiciones principales debe reunir toda gasolina para su buen rendimiento en el motor de explosión:

a) Volatilidad adecuada para asegurar buena *carburación*, es decir, una buena mezcla con el aire y, con ello, el buen arranque, la buena distribución en los cilindros, la ausencia de dilución en el aceite del cárter de los restos no quemados y la apropiada *presión de vapor* para evitar la formación de tapones de vapor.
b) Constitución química adecuada para evitar la *detonación* del vapor de gasolina en el cilindro.
c) Ausencia de compuestos corrosivos (S en diversas formas) y otros, como las poliolefinas, que con el tiempo o el uso se resinifican y producen polímeros gomosos. Esto se vio con algún detalle al tratar del refino químico.

12.6.2.1 La volatilidad

La condición *a*) se consigue mediante un corte adecuado en el fraccionamiento del petróleo, e incluso mezclando gasolinas de distinta volatilidad.

Para determinar la volatilidad y con ella el posible comportamiento de la gasolina al respecto, se determina en el laboratorio su *curva de destilación* (Fig. 12.13) que se traza representando las temperaturas leídas en el termómetro del aparato destilador en función de los volúmenes de destilado recogidos. Se parte de 100 cm^3. El ensayo está normalizado. Trazada la curva, por interpolación se leen las temperaturas a las que ha destilado el 20%, el 70% y el 90%. El primer dato indica la facilidad de arranque, tanto mayor cuanto menor sea la temperatura; la segunda —*punto de rocío*— tiene análoga interpretación en lo que se refiere a la buena distribución de la gasolina en los cilindros del motor; la tercera representa la mayor o menor proporción de componentes menos volátiles, que por no arder completamente —porque no se vaporizan— quedan mojando las paredes del cilindro y acaban por pasar al aceite lubricante, diluyéndolo y perjudicándolo al hacerlo más inflamable y menos viscoso.

Parece, pues, que interesaría la máxima volatilidad, sin salir del estado líquido[1]. Pero no es así, pues si la presión de vapor pasa de cierto límite la gasolina se vaporiza en los conductos de alimentación formando "tapones" de vapor que dificultan el flujo, al tiempo que la marcha del motor se desequilibra porque la mezcla combustible-aire resulta pobre al entrar gas en vez de líquido en el carburador.

12.6.2.2 La estructura química

La condición *b*) ha supuesto una brillante contribución de la Química al progreso de los motores de combustión interna. Desde el análisis realizado por TIZARD y PYE, los constructores de motores disponen de la siguiente expresión del rendimiento del motor:

$$R = 1 - (1/r)^{c-1}$$

donde r es relación de compresión (cociente entre el volumen total del cilindro y el

[1] Los carburantes preferidos son los líquidos, por la facilidad de su carga, transporte, reserva y alimentación.

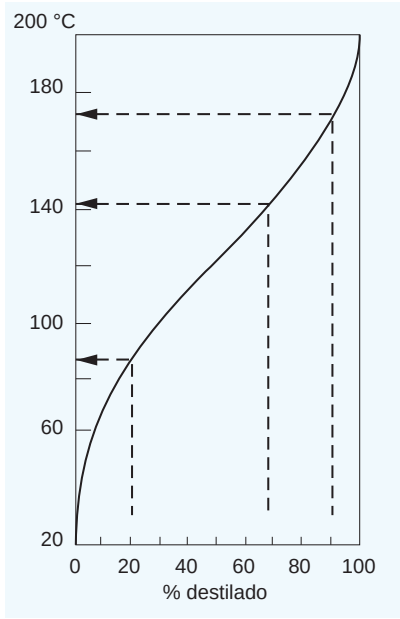


Figura 12.13 Curva de destilación de una gasolina.

volumen no utilizado, no barrido por el émbolo) y *c* el cociente entre loscalores específicos a a presión y volumen constantes. Es evidente que disponiendo la estructura mecánica de forma que *r* sea máximo se obtendrían los mejores rendimientos. Pero al intentar elevar la relación de compresión se observó una pérdida de rendimiento a partir de cierto valor de *r*, distinto según el origen de la gasolina y su volatilidad. La causa de la dificultad es la aparición de la *detonación*; el motor "pica", pierde rendimiento y acaba por desajustarse si el régimen de detonación se mantiene.

> La esencia de la detonación no está bien aclarada. Parece tratarse de una reacción que sustituye a la explosión normal, que se transmite en cadena y con velocidades explosivas, mucho mayores que las propias del proceso de combustión gradual esperado en el cilindro del motor. El émbolo resulta accionado entonces a impulso de un golpe seco en vez del empuje suave y progresivo propio de la combustión bien regulada.

Ensayadas al respecto las especies puras que componen la gasolina, se comprobó que los HC lineales se comportan muy mal; sólo pueden trabajar a valores de *r* muy bajos. En cambio, los isoparafínicos y los aromáticos se comportan muy bien; admiten compresiones muy altas.

Se adoptó el heptano-normal como número *cero* de una escala arbitraria, y el isooctano (2,2,4-trimetilpentano) como número *ciento*. Así, toda gasolina puede definirse por su *índice de octano* (IO), número que indica la proporción porcentual de isooctano, en mezcla con heptano-normal, que soportaría una relación de compresión igual a la de la gasolina considerada.

Hay varias maneras de medir el índice de octano. El método llamado CFR consiste en hacer funcionar con la gasolina problema un motor normalizado, de culata variable. Se comienza con la culata elevada, es decir, con compresiones pequeñas, que se elevan gradualmente bajando la culata hasta que se aprecia la detonación —con un "botador"— o un elemento piezoeléctrico o midiendo la potencia desarrollada por el motor, muy disminuida cuando hay detonación. Se fija entonces la culata y se sustituye la alimentación por una mezcla de isooctano y heptano, rica en el primero al principio —con lo que la detonación desaparece— y que gradualmente se reduce en isooctano y se enriquece en heptano. Llega un momento en que vuelve a aparecer la detonación; se lee en unos medidores la proporción en que estén alimentando ambos hidrocarburos en ese momento, y esa proporción, referida a 100, en isooctano, es el IO.

La medición de los IO de muchos hidrocarburos ha permitido establecer las conclusiones siguientes, que fácilmente se ve que justifican el craqueo reformado y que las gasolinas sean productos muy volátiles:

1. El aumento del peso molecular es desfavorable:
$CH_4 = 125$, $C_5H_{12} = 64$, $C_7H_{16} = 0$ (serie parafínica)
$C_6H_6 = 97$, $C_6H_5{-}CH_3 = 100$ (serie aromática)

2. La ramificación eleva la calidad antidetonante:
C_6H_{14} lineal = 59, 2,3-dimetilbutano = 95;
C_8H_{18} lineal = -19, 2,2,3-trimetilpentano = 100

3. A igualdad de peso molecular y ramificación, tanto mejor cuanto más cerca de los extremos estén las ramificaciones:
2,2,4-trimetilpentano > 2,2,3-trimetilpentano

4. La insaturación eleva el IO:
C_6H_{14} lineal = 59, C_6H_{12} (hexeno-1) = 85

5. Tanto mejor es el IO cuanto más al centro esté el doble enlace:
hexeno-1 = 85, hexeno-2 = 100

6. A mayor ciclación mayor IO:
metilciclopentano = 70, ciclohexano = 77

7. A mayor insaturación del ciclo, mayor IO:
ciclohexano = 77, benceno = 97

Tabla 12.4 Influencia del IO de la gasolina en el rendimiento y consumo de gasolina.

IO de la gasolina	Potencia máxima a la *r* óptima	Consumo de combustible $cm^3/CV \cdot h$
73	608	325
100	777	230
+ 27	– 169	– 95

Tabla 12.5 IO necesario para distintos *r* (aprox.).

r	IO	*r*	IO
5	55	8	90
6	69	9	95
7	82	10	98

Así pues, si se desean motores con el máximo rendimiento, han de hacerse de alta relación de compresión, pero esto obliga a especificar un mínimo de IO para la gasolina. La tabla 12.4 ilustra las ventajas prácticas del IO y la 12.5 indica los IO que necesita tener la gasolina según la relación de compresión del motor.

Otra manera de elevar el IO de las gasolinas es por adiciones de *sustancias antidetonantes*. La primera que se utilizó fue el plomo-tetraetilo, adicionado de $Br_2C_2H_4$, que facilita la expulsión del PbO formado en los cilindros, en forma de Br_2Pb, volátil.

La acción del $Pb(C_2H_5)_4$ es múltiple:

- Al producirse Pb metálico en la explosión, éste frena con su propia oxidabilidad la producción de peróxidos detonantes;
- dicho Pb actúa como centro de oxidación homogeneizando la combustión y el avance del frente de llama;
- la niebla de Pb protege físicamente a la parte de carburante no quemada, dificultando la propagación de la llama;
- la presencia de $Pb(C_2H_5)_4$ retrasa la formación de radicales CH^-, que son los iniciadores de la reacción en cadena de detonación.

Sin embargo la adición del plomo tetraetilo presenta los siguientes inconvenientes:

- Los gases de escape contienen partículas de plomo finamente divididas que son venenosas para los seres vivos.
- El plomo desactiva los catalizadores empleados en los convertidores de humos del tubo de escape de los automóviles modernos de gran cilindrada, preparados para disminuir la concentración de gases tóxicos (CO, NO_2 e hidrocarburos potencialmente cancerígenos, cuyas concentraciones máximas en los gases de escape están también limitadas por la legislación).

Por ello, a mediados de los años 70 empezó a cuestionarse el empleo de plomo tetraetilo en gasolinas para automóviles, limitándose su uso a 0,6 g/l en 1971. Los contenidos en plomo permitidos por la legislación han ido disminuyendo hasta 0,15 g/l con la última normativa puesta en vigor en 1990 para la CE y parece que la gasolina sin plomo sea el futuro de las gasolinas. La distribución de gasolina sin plomo en el Mercado común es obligatoria a partir del 1 de Julio de 1989. (Se entiende por "gasolina sin plomo" aquella cuyo grado de contaminación por los compuestos de plomo, expresada en plomo, no exceda de 0,013 g/l. Esta situación ha creado la necesidad de buscar otros aditivos para elevar el IO de las gasolinas.

La EPA (Enviromental Protection Agency) de los Estados Unidos ha aceptado la incorporación de compuestos oxigenados en la gasolina en las proporciones que se indican a continuación:

- Metanol, producido a partir de gas natural o carbón. (Dosis = 5% máx.)
- Etanol, producido por fermentación de biomasa. (Dosis = 10% máx.)
- Alcohol butílico terciario (TBA) subproducto de la industria petroquímica. (Dosis = 7% máx.).
- Metil terbutil éter (MTBE) o terminal metil éter (TAME), producidos por reacción de subproductos de la industria de refino o de petroquímica con metanol. (Dosis = 15% máx.)

El MTBE es el que tiene mayores ventajas en la utilización como aditivo de gasolinas, entre los factores positivos cabe destacar que no es tóxico, no afecta a la estabilidad química de la gasolina, disminuye un 20% la emisión de CO e hidrocarburos polinucleares aromáticos, no aumenta la formación de nieblas y es compatible con los aceites lubricantes usados actualmente.

El MTBE es por tanto el aditivo más usado para las gasolinas. La producción mundial es de unos 16 MM toneladas (1992).

12.6.3 Gasóleo

Los crudos parafínicos dan un gasóleo muy apreciado que se emplea como carburante. Los crudos asfálticos dan una fracción gasóleo de mal rendimiento como carburantes, por lo que normalmente se destina a craqueo para obtener gases olefínicos, gasolina de calidad y combustibles (fuelóleo).

El gasóleo carburante tiene cada día mayor importancia, compitiendo con la gasolina no sólo por su contribución al transporte pesado, sino también por su aplicación a motores ligeros muy revolucionados. Lo queman los motores de autocombustión o ciclo Diesel. Su volatilidad es de límites muy amplios y va desde los 170 a los 320 °C.

Como se recordará, en el ciclo Diesel los cuatro tiempos se suceden así:

1. Admisión del aire al cilindro.
2. Compresión del aire y, al final ($t \simeq 500$ °C, $p \simeq 40$ atm) inyección del carburante.
3. Inflamación de la mezcla aire-carburante, y expansión.
4. Expulsión de los gases de la combustión y, al final, iniciación de 1.

Aparte las condiciones generales fáciles de justificar —ausencia de elementos corrosivos, volatilidad adecuada para evitar los humos en el escape y viscosidad que permita la inyección rápida del carburante— hay una importante condición a cumplir por los gasóleos carburantes y es que tenga pequeño retraso de encendido.

Porque ocurre que el proceso de combustión ha de completarse en un brevísimo periodo de centésimas de segundo —tanto más breve cuanto más revolucionado sea el motor—. Si el retraso es grande, en el momento en que se inicia la inflamación hay ya acumulado mucho carburante y la combustión resulta violenta y no gradual, con lo que el motor marcha con aspereza, se producen humos, el rendimiento baja y el consumo de carburante aumenta. La figura 12.14 aclara este concepto.

Por vía experimental se pudo comprobar que el retraso con que se inflaman los distintos gasóleos dependen principalmente de su constitución química. La constitución más favorable es la parafínica; y la menos, la aromática.

Análogamente a como se estableció el índice de octano se convino en utilizar el de *cetano* (C_{16}), formado por la escala: cetano = 100 (p. eb. = 287 °C), alfametilnafta-

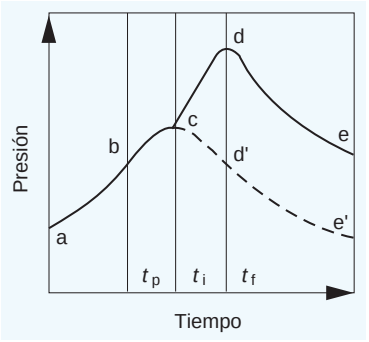


Figura 12.14 Diagrama tiempo-presión en un cilindro Diesel. (t_p = principio de la inyección; t_f = fin de la inyección; t_i = momento de la inflamación; $t_i - t_p$ = retardo de la inflamación.)

leno = 0 (p. eb. = 246 °C). El *índice de cetano* (IC) de un gasóleo representa el tanto por ciento de cetano en una mezcla cetano-alfametilnaftaleno que presenta iguales propiedades de autoinflamanción en un motor Diesel tipo.

Los motores muy revolucionados necesitan gasóleo con IC no inferior a 45; los motores medios, alrededor de 35; y los pesados, 25.

El IC guarda relación con el llamado "punto de anilina" (PA) del gasóleo. Al mezclar volúmenes iguales de gasóleo y de anilina en un tubo de ensayo a la temperatura ordinaria, no se aprecia solubilidad mutua al agitar. Pero si se eleva poco a poco la temperatura de la mezcla, llega un momento en que se obtiene una sola fase. Esa temperatura es el punto de anilina, y será tanto más bajo cuanto más aromático —constitución de la anilina— sea el gasóleo, es decir, cuanto peor calidad tenga desde el punto de vista del retraso de inflamación. Este dato sirve para definir el *índice Diesel* (*ID*):

$$ID = (0{,}32 + 0{,}018PA)\left(\frac{141{,}5}{d} - 131{,}5\right)$$

en la que *PA* viene dado en °C y *d* es el peso específico a 15 °C. Por lo general, $ID = IC + 3$ [1].

Para mejorar las características de inflamación de los aceites Diesel se les adiciona pequeñas cantidades de nitrato y nitrito de etilo. Con un 2% ya es utilizable por este concepto un aceite de hulla, a pesar de su constitución típicamente aromática.

Otra condición del aceite Diesel, importante, es que entre sus HC constituyentes no abunden los de alta proporción C/H que arderán incompletamente y dejarán *residuos carbonosos* perjudiciales para la conservación del motor, sus válvulas, etc. (ensayo Conradson).

Los gasóleos más pesados contienen a veces cantidades de *parafina*, que es preciso eliminar para reducir su viscosidad y rebajar suficientemente el punto de congelación de manera que no se congele el carburante en el cárter en tiempo frío.

[1] Se ha propuesto también el índice de ceteno ($C_{16}H_{32}$). El ceteno es 115% más rápido de encendido que el cetano, por lo que *IC* = 0,87 índice de ceteno.

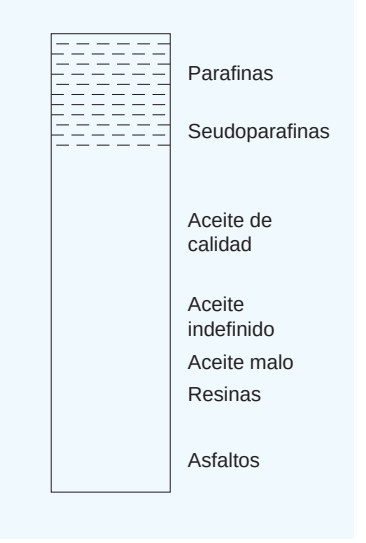


Figura 12.15 Esquema de la composición cualitativa de las fracciones pesadas.

Se producen tambíen otros destilados del tipo del gasóleo; los más importantes son dos:

El *petróleo para tractores* (150-240 °C) que es una especie de gasóleo ligero, pero de naturaleza *aromática*, pues este producto se usa como carburante parar motor de chispa por lo que interesa su comportamiento antidetonante, igual que con la gasolina.

El otro producto a citar es el llamado *destilado de amplio intervalo* (*wide range destillate*) con límites de ebullición entre 60-280 °C, que se utiliza para los turborreactores de avión. Sus condiciones principales son: poco volátiles, para que el líquido no hierva a grandes alturas de vuelo; bajo punto de congelación, para que no se solidifique en vuelo; y que arda sin hollín (índice de Conradson) para no recubrir las cámaras de fuego ni desequilibrar los rotores. La última condición exige cierto grado de "parafinidad", no siempre compatible con el bajo punto de congelación. Esto puede obligar a la calefacción adecuada de los depósitos de combustible en los vuelos a gran altura.

12.6.4 Fracciones pesadas

La destilación con vapor o a vacío que sigue a la previa de *topping* (Fig. 12.15) da una cabeza formada por HC de la volatilidad del gasóleo, que se une a las anteriores de igual nombre, otra de *aceite pesado* y un *residuo*. Estas dos últimas fracciones tienen distinto tratamiento si el petróleo es parafínico o asfáltico.

La figura 12.15 representa la composición cualitativa de estas fracciones, entre las que se dan marcadas diferencias cuantitativas entre aceites pesados y residuos y entre unos y otros según su naturaleza más o menos parafínica o asfáltica.

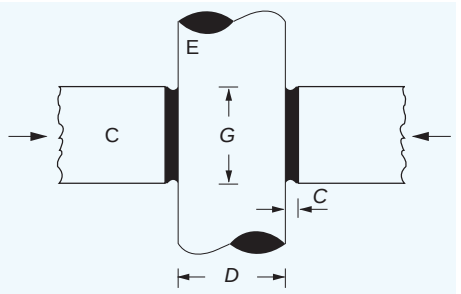


Figura 12.16 Mecanismo lubricado eje-cojinete.

La aplicación preferible es para lubricantes. Cuando esto no es posible (residuos) por su gran asfalticidad, se destinan los residuos al craqueo o a la producción directa de asfaltos.

12.6.4.1 Los lubricantes y el fenómeno de la lubricación

La fuerza, F_o, necesaria para mantener el deslizamiento uniforme de dos piezas planas, aplicada una sobre la otra, es proporcional a la fuerza de carga, P_o, con que una actúa comprimiendo a la otra. Dividiendo ambas magnitudes por la superficie de contacto, la primera pasa a valer F y será la tensión de deslizamiento, y la segunda será la presión ejercida entre las dos piezas, P. Ambas magnitudes tiene la ecuación de dimensiones FL^{-2}. El coeficiente de proporcionalidad, $f = F/P$, se llama coeficiente de frotamiento y es, evidentemente, adimensional.

El deslizamiento de dos superficies metálicas en el vacío determina valores de f de hasta 0,8, lo que supone un desarrollo de calor tan elevado que fácilmente se "gripan", se sueldan las superficies. Si se opera al aire, entre las superficies se sitúan moléculas del gas que atenúan apreciablemente el frotamiento. Aún más ostensible es la amortiguación del frotamiento cuando las superficies se mojan con líquidos; entonces f puede llegar a valer tan sólo 0,0001. Las sustancias, generalmente líquidas, que rebajan mucho el coeficiente de fricción se llaman *lubricantes*.

> Los lubricantes son materias de excepcional importancia en la civilización actual. Sin ellos no puede trabajar máquina o motor alguno, aunque su consumo es proporcionalmente pequeño —un 3% del de la gasolina—. La elección del lubricante adecuado a cada mecanismo es de particular importancia. Las líneas que siguen pretenden exponer el conocimiento de este extremo y justificar los tratamientos necesarios para la obtención de lubricantes a partir de fracciones varias del petróleo.

La lubricación como fenómeno fisicoquímico. Sea un caso particular, pero frecuente, de lubricación: Un cojinete guía C, que abraza a un eje, E, que gira lubricado por la capa de aceite de espesor c (Fig. 12.16).

Las variables que pueden influir en el f determinado por el deslizamiento podrían ser:

N, número de revoluciones por segundo (T^{-1})
P, presión ($ML^{-1}\,T^{-2}$)
F, tensión de deslizamiento ($ML^{-1}\,T^{-2}$)
G, longitud de eje abrazada (L)
c, holgura, espesor de aceite, o clareo (L)
D, diámetro del eje (L)
μ, viscosidad dinámica del aceite ($ML^{-1}\,T^{-1}$)

Cuando son numerosas las variables y parámetros en juego que se tratan de relacionar —aquí son siete— y se quiere reducir su número, se puede acudir, como se sabe, al análisis dimensional. El teorema de Buckingham establece que la diferencia entre el número de viariables independientes entre sí y el de unidades de medida necesarias para medir el conjunto indica el número de grupos adimensionales que pueden formar la ecuación funcional representativa del fenómeno. En el caso presente: 7 – 3 = 4 grupos adimensionales y, en definitiva, puede escribirse:

$$f = k\left(\frac{\mu N}{P}, \frac{G}{c}, \frac{D}{c}\right)$$

siendo k la función cuya forma no es conocible más que por experimentación, midiendo los valores que alcanza f para diversos valores de $\mu N/P$, con G/c y D/c constantes (parámetros), etc.

Ocurre que G/c y D/c, evidentemente adimensionales, son números paramétricos en un cojinete dado y representan condiciones de semejanza geométrica. En cambio, la expresión $\mu N/P$ —llamada también número de lubricación, Lu, adimensional— es la variable funcional determinante de f porque encierra las condiciones de trabajo del cojinete y la característica fundamental del lubricante, que es su viscosidad.

Llevando a ejes coordenados los resultados experimentales —obtenidos por McKee— se obtiene la línea 1 de la figura 12.17. La línea 2 es la que corresponde a los valores teóricos, según la teoría hidrodinámica de la lubricación, de Sommerfeld.

Es de destacar la coincidencia de la línea experimental y la teórica hasta valores de Lu de unos $60 \cdot 10^{-9}$ ($f = 2{,}2 \cdot 10^{-2}$, en el caso particular del experimento). Por debajo de este Lu el frotamiento crece en la realidad enormemente, alcanzándose en seguida valores correspondientes al frotamiento seco, grandemente peligroso por la pérdida de energía que supone y por el deterioro de las superficies frotantes.

Se puede, pues, decir que para valores de Lu superiores a $60 \cdot 10^{-9}$ —en el sistema mecánico del caso— la lubricación se ajusta a las previsiones de la teoría hidrodinámica; el frotamiento lo determina sólo Lu y, por tanto, sólo la viscosidad —"frotamiento interno"— mayor o menor del fluido lubricante, supuesto en funcionamiento estacionario con N y P constantes. Es el régimen hidrodinámico o viscoso[1].

Pero cuando Lu rebasa hacia abajo dicho valor, se inicia un breve régimen crítico en el que f deja de disminuir, y al bajar Lu todavía más entra el sistema rapidísimamente en un régimen límite, peligroso, opuesto al hidrodinámico, pues f aumenta.Obsérvese que las condiciones de funcionamiento para alcanzar valores bajos de Lu son: poca viscosidad, mucha presión y pocas revoluciones.

[1] La prolongación de la curva hacia la derecha conduciría a una brusca elevación de f, precisamente cuando el número de Reynolds de la película lubricante alcanzara el valor 1000 aproximadamente, en que se perdería la condición laminar para entrar en turbulencia.

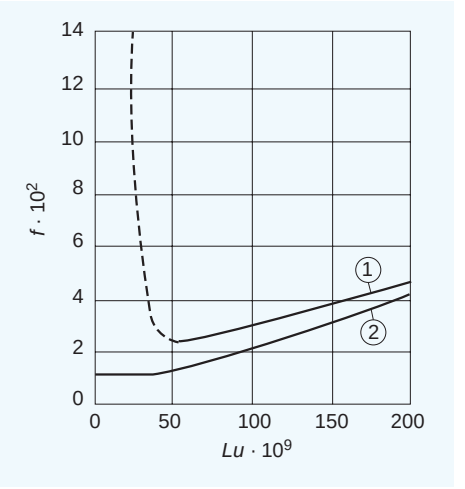


Figura 12.17 Función experimental entre *f* y *Lu*.

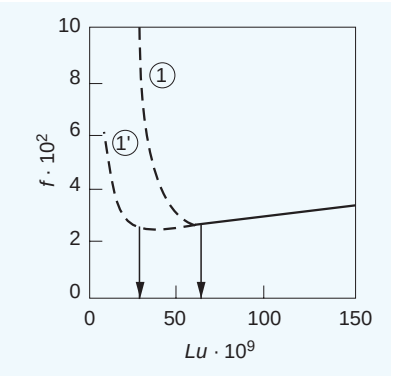


Figura 12.18 Influencia de la untuosidad en el coeficiente de frotamiento crítico.

Si el experimento anterior se supone efectuado con un aceite mineral y ahora se repite cambiando ese aceite por otro de igual viscosidad, pero de naturaleza vegetal, la curva experimental obtenida sería la 1' (Fig. 12.18), en la que la coincidencia es total en régimen viscoso (hidrodinámico), aunque la zona crítica se retrasa, respecto al aceite mineral, al descender paulatinamente *Lu*.

Este comportamiento se explica admitiendo que cuando el aceite contiene componentes químicamente polares y con capacidad para adsorberse químicamente, con cierta energía, a las superficies deslizantes, la disminución de *Lu* o, lo que es lo mismo, el aumento de *P* no logra expulsar las capas monomoleculares, o poco más, re-

Tabla 12.6 Valores de *f* en función del aceite y la naturaleza del metal del cojinete.

Aceite	Valores de *f* para cojinetes de		Reducción de *f*
	Acero	Bronce	
Mineral	0,116	0,086	35 %
El mismo con 0,5% de ácido palmítico	0,083	0,051	39 %
Reducción de *f*	29%	41%	-

tenidas con cierta afinidad por el metal. A esta propiedad tan beneficiosa de los lubricantes se lellama *untuosidad*.

En efecto, la afinidad de ciertos componentes sobre la superficie está demostrada, y también su favorable influjo sobre el coeficiente de frotamiento (estático). Las cifras de reducción siguientes, tabla 12.6, obtenidas por CLAYPOLE para un caso dado guardan la misma relación que las de las afinidades de los palmitatos de hierro y de cinc.

La untuosidad es un fenómeno de superficie, de ahí que el efecto de las sustancias polares se consiga con adiciones tan pequeñas como las que indica el cuadro anterior. En la práctica, una vez cubiertas las superficies frotantes, el resto del lubricante no necesita tener esa característica que, en realidad, perjudica a la estabilidad del aceite por tratarse de moléculas más reactivas.

Quedan, pues, establecidas como propiedades esenciales de un lubricante la viscosidad y la untuosidad. La primera interviene en el funcionamiento en régimen hidrodinámico; la segunda en el régimen de frotamiento seco, dificultándole.

El régimen hidrodinámico se llama también *régimen estable*, porque en él todo aumento circustancial de la temperatura por rebajar la viscosidad rebaja el *Lu* de trabajo, con lo que disminuye el coeficiente de frotamiento y se produce menos calor, compensándose la perturbación provocada por el aumento de la temperatura sin salir del régimen hidrodinámico, que resulta estable, autoequilibrado. Análogo razonamiento explica la estabilidad ante una solicitación de signo contrario.

Si la perturbación térmica rebaja el *Lu* a valores inferiores a los de la zona crítica, pasada ésta todo aumento de temperatura y correspondiente disminución determina un aumento de *f* y, por tanto, mayor producción de calor. La perturbación no sólo se intensifica sino que se eleva rapidísimamente llegándose a fundir los metales al perder las últimas capas de aceite adheridas a las superficies deslizantes. El régimen de la parte izquierda de la curva es, pues, inestable, se autodestruye.

Un factor mecánico importante en la lubricación es la rugosidad de las superficies en contacto. La mayor rugosidad hace que el *Lu* crítico sea más elevado, todas las demás condiciones iguales. Se explica esto si se tiene en cuenta que las irregularidades superficiales hacen que el frotamiento se localice en las crestas superficiales, lo que produce un aumento local —en esas zonas— de *P*. Es decir, que en *esos puntos* se trabaja con un *Lu* y que sobrepasa hacia abajo el *Lu* crítico y se alcanza el régimen inestable que pronto se extiende a la totalidad al elevarse más y más la temperatura. La rugosidad superficial explica la zona crítica como de coexistencia de regiones donde se ha alcanzado el frotamiento seco —las crestas, donde la alta presión local logra expulsar el aceite— y el resto del acoplamiento donde aún subsiste el régimen hidrodinámico.

Condiciones exigibles a un lubricante. Las características *esenciales* de un lubricante serán, como se ha dicho, la *viscosidad* y la *untuosidad*. La primera asegura un *f* pequeño en las condiciones ordinarias de servicio. La segunda permitirá que el *Lu* descienda en los momentos duros de trabajo —arranque, parada o cambios bruscos de condiciones— sin alcanzar el régimen de frotamiento seco.

La viscosidad de un aceite, por lo dicho, ha de estar en relación con la presión de trabajo (*P*), la velocidad de deslizamiento (*N*), definida la rugosidad de las superficies en contacto. A las máquinas ligeras (*N* alto) y de poca carga de presión (*P* bajo) les basta con aceites de poca viscosidad para disponer de un *Lu* suficientemente seguro. En cambio, un cojinete que soporte gran *P* y que trabaja a pocas revoluciones exige un aceite de alta viscosidad y aún la presencia de aditivos que mejoren la untuosidad normalmente pequeña de los aceites minerales[1].

Todas las características que se exigen normativamente a los lubricantes son, en realidad, para garantizar directa o indirectamente que el aceite pueda aportar en todo momento esas dos características que se han citado como esenciales.

Así, por ejemplo:

La *resistencia a la oxidación*, al envejecimiento, se cubre evitando los compuestos olefínicos que al romperse por el doble enclace dan cadenas —oxigenadas, corrosivas, aumento de la rugosidad— de menor longitud y, por ello, de menos viscosidad. Estas sustancias perjudiciales se eliminan en el refino químico.

El *color* pronunciado no es deseable porque las materias de alto peso molecular que lo producen —asfálticas— pueden precipitar con el uso fácilmente y taponar los conductos de flujo del lubricante, que no llegará adonde hace falta. Esto justifica el desasfaltado.

La *congelabilidad* debe ser pequeña —se debe a la parafina cérea— para evitar la solidificación del aceite en el cárter. Así se justifica el desparafinado.

La dependencia de la viscosidad con la temperatura es otra interesante propiedad al respecto. Ocurre que los aceites tienen, como es natural, mayor viscosidad en frío que cuando, con el uso, se calientan hasta la temperatura de régimen. Si la diferencia de viscosidades es grande, como *N* y *P* son constantes en esas condiciones, hay que asegurar el *Lu* mínimo poniendo un aceite que en frío gastaría mucha energía por operar a un *Lu* alto —y alto *f*, en consecuencia—. Los aceites parafínicos tienen poca variación de viscosidad con la temperatura, en cambio los de base asfáltica o nafténica son más sensibles. La eliminación de estos últimos en mayor o menor medida es uno de los objetos de la extracción con disolventes.

Hay varias maneras de representar esta dependencia. Es frecuente utilizar el "índice de viscosidad", que es una expresión comparativa, respecto a aceites tipo, cuya significación se ilustra en la figura 12.19:

$$IV = 100(L - y)/(L - H)$$

siendo *y* la viscosidad del aceite ensayado, a 37,8 °C, y *H* y *L* las viscosidades a esa misma temperatura de un aceite parafínico tipo y de otro de la costa del golfo de Méjico, respectivamente. (En la figura, *x* es la viscosidad a 99 °C del aceite ensayado, la misma que presentan los dos aceites de referencia a esa temperatura.)

La ASTM, por su parte, recoge la expresión de Mac Coull para la dependencia de la viscosidad con la temperatura:

$$\log (\upsilon + 0{,}8) = n \log T + C$$

[1] El refino de los aceites minerales no pretende eliminar totalmente las materias asfálticas o sulfuradas para contar con un cierto grado de untuosidad.

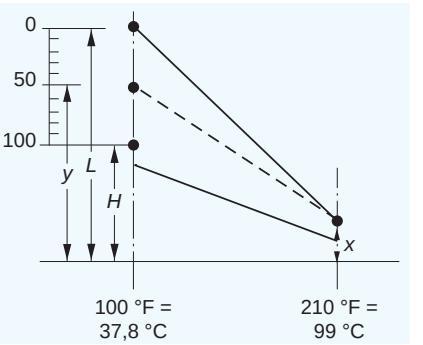


Figura 12.19 Representación gráfica del índice de viscosidad.

siendo υ la viscosidad cinemática ($L^2\,T^{-1}$) medida en centistokes, T la temperatura absoluta y C y n constantes de cada tipo de aceite. La representación del doble logaritmo frente al de la temperatura da líneas rectas de fácil interpolación.

En 1892 SLOTTE dio la siguiente expresión de $\mu = \psi(t)$:

$$\log \mu = k - n \cdot \log t \text{ (entre 25-100 °C)}$$

en la que μ es la viscosidad dinámica ($ML^{-1}\,T^{-1}$, centipoises), t la temperatura centígrada y k y n constantes. La representación gráfica doble logarítmica da líneas rectas que permiten la interpolación. Además, HERSCHELL observó que las líneas de aceites de igual origen tienden a converger —hacia el lado derecho de la gráfica, véase figura 12.20 —en un "polo", lo cual permite identificar la base del crudo originario del aceite, según se acomode su línea de viscosidad a los polos A = asfáltico, P = parafínico, M = de base mixta, lo que se logra con la medición de la viscosidad a dos temperaturas diferentes y extrapolando para buscar el polo interceptado. G es el polo de los aceites de tipo glicérido (grasa vegetales y animales).

Para adaptar las propiedades de los lubricantes a las condiciones más extremas de trabajo se emplean *aditivos*, que unas veces mejoran la resistencia a la congelación, otras la dependencia de la viscosidad con la temperatura, otras el envejecimiento —antioxidantes— otras la untuosidad, etc. Hoy casi todos los aceites lubricantes llevan aditivos, por las grandes exigencias de los motores modernos. Llegan a ser imprescindibles los de mejora de la untuosidad. Se les llama aditivos para "extrema presión" (*EP*).

Hay aditivos de untuosidad de acción química, como son los ácidos grasos, las parafinas cloradas, el ditiofosfato de cinc, etc., que actúan fijándose químicamente a la superficie. Hay otros de acción puramente física, como son el grafito y el disulfuro de molibdeno, de muy bajo coeficiente de rozamiento, y que no tienen el inconveniente de los químicos, que han de actuar a base de atacar al metal a proteger por lo que acaban provocando holguras después de renovarse varias veces la capa untuosa.

Los aditivos de acción física se utilizan en finísima dispersión en el aceite; sus partículas son laminares y se anclan por fuerzas de Van der Waals sobre las superficies, rellenando las imperfecciones superficiales y evitando así los puntos de presión extrema sobre las crestas, a las que recubren. Además, en los instantes en que ciertas fortísimas solicitaciones

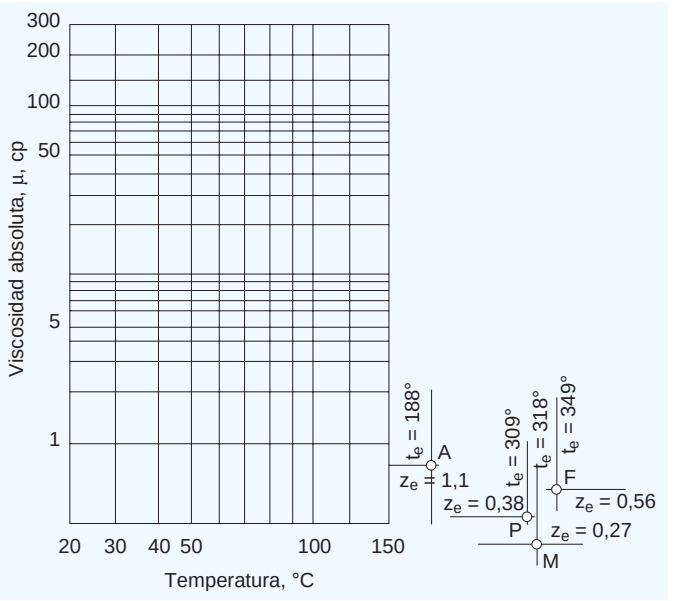


Figura 12.20 Gráfico de Herschell viscosidad-temperatura.

mecánicas pueden acabar por expulsar al fluido, la presencia de S_2Mo o del grafito hace que el coeficiente de frotamiento sea del orden de 0,01- 0,02, que es precisamente el límite por encima del cual el frotamiento comienza a ser peligroso.

Orientaciones modernas en lubricación. En el fondo, como se ha visto, la técnica de la lubricación viene a consistir en procurar que en ningún momento falte una capa de fluido entre las superficies deslizantes, capa de fluido que tiende a ser desplazada por la carga de presión del contacto.

La necesidad actual de transmitir grandes potencias implica condiciones mecánicamente muy duras que han llevado a los especialistas a utilizar recursos muy particulares, como es el aprovechamiento de la presión hidrodinámica de la película lubricante mediante nuevas estructuras del cojinete e incluso a elevar la estabilidad de la película fluida por efecto magnetohidrodinámico.

Las solicitaciones extraordinarias planteadas por la industria química y las técnicas nuclear y aeroespacial —por ejemplo, bombeo de nítrico fumante, que es un propergol— ha llevado a la necesidad de sustituir los fluidos lubricantes petrolíferos, clásicos, por otros como el propio ácido nítrico, o los metales fundidos —resistentes a las radiaciones ionizantes y a la temperatura elevada— e incluso diseñar cojinetes en los que el fluido es un gas estable a temperaturas muy altas.

La solicitación de vacío —espacios "exteriores"— es grave, pues ningún fluido resistiría a la evaporación. Los sólidos untuosos, como el S_2Mo, han sido de utilidad al respecto.

Grasas consistentes. Son lubricantes de naturaleza plástica obtenidos por mezcla íntima de jabones (Na, Ca, Al, Ba, Li, K, Pb, Zn, etc.), y aceites lubricantes. Sustituyen a los lubricantes líquidos cuando la zona lubricada no puede sellarse. Son sólidos y, sin embargo, actúan como buenos lubricantes, pues su carácter tixotrópico hace que se licuen por los esfuerzos de cizalla propios del funcionamiento del mecanismo lubricado.

12.6.4.2 Residuos asfálticos

Como se ha dicho, los residuos de la destilación a vacío o con vapor si no se destinan a la obtención de lubricante de alta viscosidad, se emplean para craquearlos térmicamente, o para preparar asfalto para riegos o impermeabilizaciones, etc.

Por enfriamiento pueden separar *petrolatum* (vaselina), que es la forma filamentosa de la cera parafina contenida en los residuos.

Craqueo de residuos asfálticos. El esquema de la figura 12.21 expone un procedimiento de llevar a cabo el craqueo para obtener coque de petróleo para fabricar electrodos. Las cifras en paréntesis representan cantidades.

El residuo, a 300 °C o más, tal como viene de la destilación, se inyecta pulverizado con vapor en un reactor en el que hay un lecho de partículas de coque (< 0,8 mm) fluidizadas por el vapor de agua inyectado por abajo. Así se craquea. En la columna superpuesta al reactor se rectifican los productos más volátiles formados y se recoge por humectado el coque fino que no puede retener el ciclón del reactor, volviendo al lecho con el reflujo. El reactor está conectado por una doble corriente —ida y vuelta de sólido— con el quemador. En éste se quema con aire parte del coque, elevando la temperatura del restante, que vuelve al reactor para aportar su calor sensible a la reacción. El calor sensible de los gases del quemador se aprovecha para producir el vapor de agua necesario en el reactor.

Los asfaltos. Preparación de asfaltos. El asfalto es materia sólida no cristalina o fluido muy viscoso, con propiedades adhesivas; de color negro y pardo muy oscuro; soluble en S_2C e impermeable. Se emplea para construcción —pistas, recubrimientos varios— para másticos, pinturas negras, aislamientos, techados, etc.

Se caracterizan por su punto de ablandamiento y por su penetrabilidad[1], que dan idea de cómo deben ser trabajados para su puesta en obra y qué comportamiento se puede esperar de ellos. Los que reblandecen a 80 °C o más, se llaman "duros".

Interesa también la mayor o menor sensibilidad a la temperatura, especialmente para los asfaltos de carretera que han de soportar grandes diferencias de temperatura del verano al invierno y soportar tráfico muy pesado.

Fisicoquímicamente, el asfalto es un sistema coloidal. La fase dispersante la forman aceites de alto peso molecular —"maltenos"— y la dispersa es el complejo de materia asfáltica propiamente dicha, que parece estar constituida por una micela compleja de asfaltenos, carboides y carbenos protegidos por resinas. Consecuentemente, su flujo no siempre tiene carácter newtoniano.

[1] O por una combinación de ambas características —punto de reblandecimiento anillo y bola y penetración a 25 °C— llamada *índice de penetración*.

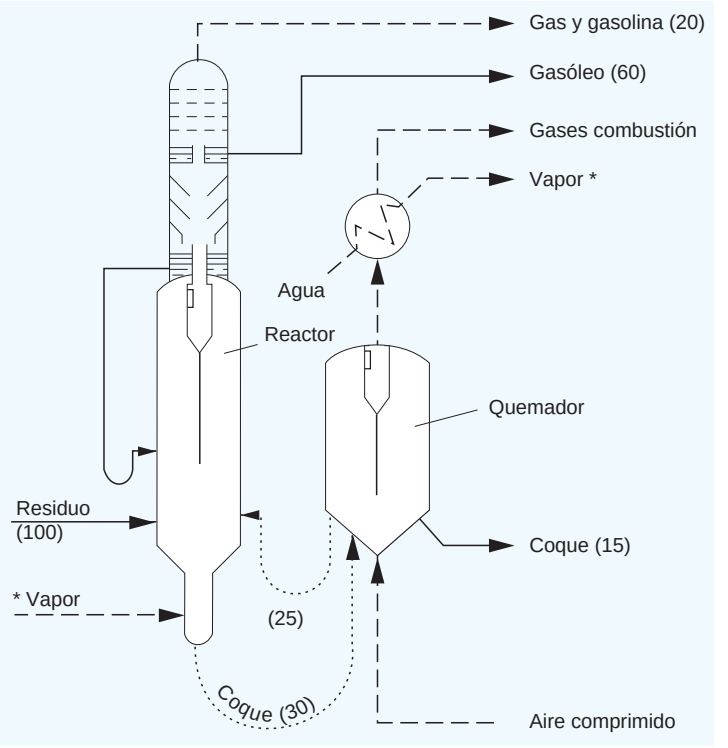


Figura 12.21 Craqueo de residuos con producción de coque de petróleo.

Para su manejo más cómodo en algunas de sus aplicaciones los asfaltos se diluyen —"cutbacks"— en disolventes volátiles o se emulsionan con agua previa adición a ésta de agentes emulsionantes.

La preparación de los asfaltos a partir de los residuos de la destilación del crudo —o de los residuos de craqueo— consiste esencialmente en acabar de eliminar la suficiente cantidad de "maltenos" dispersantes de manera que la dispersión asfáltica alcance la concentración adecuada a la rigidez, elasticidad, etc., buscadas.

La eliminación de los maltenos se obtiene por arrastre con vapor y destilación a vacío.

Otro procedimiento es el *soplado*, en el que una adecuada inyección de aire en caliente —se aprovecha el calor de la reacción, que es exotérmica— contribuye a la polimerización de los maltenos, incrementándose la proporción de fase dispersa a costa de la dispersante. Estos productos son de consistencia muy elástica, poca ductilidad y alta penetrabilidad.

12.6.4.3 Los fuelóleos (aceites para calefacción)

Se emplean como aceites combustibles los residuales de la destilación general y los residuales y destilados pesados del craqueo, aunque nada impide que se utilicen destilados más ligeros, como el gasóleo.

Muchas veces los fuelóleos son productos de mezcla resultantes de reunir las fracciones más diversas que no tienen otro destino en la refinería. En tal caso es fundamental que haya "compatibilidad" de los productos a mezclar, es decir, que unos no precipiten lodos de los otros.

Además de la *compatibilidad*, interesa en estos productos:

- La *potencia calorífica*, $Q = 22\,320\text{-}3\,780\,d^2$, siendo d el peso específico a 15 °C y Q la potencia calorífica superior en kcal/kg.
- Proporción de *cenizas*, que representan la parte inorgánica del combustible, y que contienen elementos sorprendentes, como el V en gran cantidad (petróleos de Venezuela), debido probablemente a la presencia de tal elemento como combinación organometálica soluble en el aceite.
- Contenido en *azufre*, que da corrosividad a los humos de la combustión contaminando la atmósfera.
- *Viscosidad* lo menor posible para facilitar el funcionamiento de los quemadores.
- *Tensión superficial* baja para que se obtenga fácilmente la dispersión aceite-aire que asegure una buena combustión con el mínimo exceso de aire.
- *Estabilidad en el almacenaje*. Esta propiedad guarda relación con la compatibilidad, pues la mayor parte de las veces la aparición de lodos en los tanques de fuelóleo se debe a incompatibilidades de mezcla que se manifiestan tardíamente.

12.7 ESQUEMA GENERAL DEL TRABAJO EN LAS REFINERÍAS

El siguiente esquema (Fig. 12.22) resume una visión de conjunto del trabajo en las refinerías.

Se observarán las disyuntivas de tratamientos, como en el caso de la fracción gasóleo, que puede llevarse a craqueo catalítico o destinarse directamente a aceite Diesel. La doble posibilidad se corresponde con la naturaleza del crudo tratado; un crudo aromático dará un gasóleo de mala calidad Diesel, por lo que debe ser empleado preferentemente para craquearlo y obtener gasolinas de buen IO por su aromaticidad o elevada alcohilación.

Análogamente hay que enjuiciar la triple posibilidad que se observa para el residuo de la destilación general: craqueo, o preparación de asfalto, o desasfaltado, etcétera, hasta llegar a lubricantes.

12.8 EL GAS NATURAL, INTRODUCCIÓN Y TRANSPORTE

Cuando los yacimientos contienen solamente hidrocarburos gaseosos, fundamentalmente metano (85-93%) acompañado de etano, propano y butano, se les llama yacimientos de **gas natural**.

Aunque se conocían en la antigüedad, su explotación a escala industrial no comienza hasta bien entrado el siglo XX. En las primeras explotaciones de petróleo, el gas natural que fluía conjuntamente con el petróleo se quemaba por inservible, debido a los problemas que presentaba su transporte a los lugares de consumo. Este

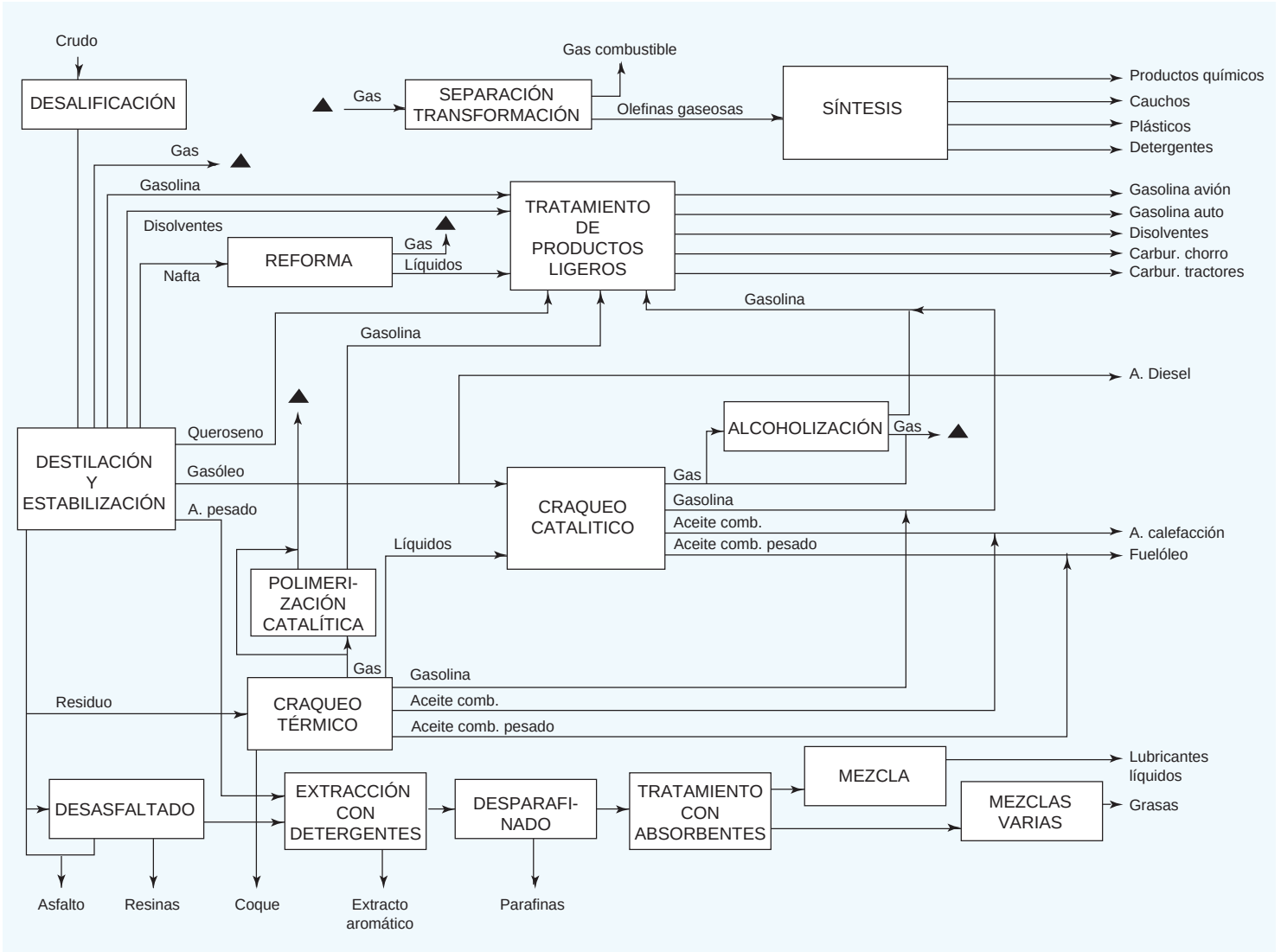


Figura 12.22 Esquema general de la elaboración de petróleos crudos en las refinerías.

problema del transporte se solucionó en los años 30. Las dos técnicas que lo hicieron posible fueron la construcción de **gasoductos** y la **licuefacción**.

Los gasoductos utilizan tuberías de acero inoxidable, soldadas, capaces de aguantar la presión a que hay que someter el gas para enviarlo a grandes distancias, las perdidas de carga en la compresión obligan a recomprimir cada 80 km.

A partir de los años 50 cuando el uso del gas natural empieza a proliferar en Europa, se comenzó la construcción de *gasoductos submarinos*, colosales obras de ingeniería que, salvando los problemas de las corrientes de los fondos marinos, llevan el gas a grandes distancias bajo el mar.

La licuefacción se inició en Chicago, en 1917. En 1944 se llevaron a cabo dos experiencias, primero en Cleveland y después en Moscú. Se utilizan dos procedimientos; el *clásico*, que opera con una serie de fluidos frigoríficos diferentes en cascada, y el de *autorrefrigeración* que emplea un solo fluido frigorífico. La ventaja de la licuación es que los volúmenes se reducen 600 veces. El GNL (gas natural licuado) se transporta en grandes barcos *metaneros*.

La producción mundial de gas natural ha ido aumentando sin cesar en lo que va de siglo hasta alcanzar la cifra de 2000 Gm^3 en 1992. La mayor parte de esta producción se consume *in situ* en los países productores. Se ha exportado a países no productores un 15% de la producción de 1992, 242 Gm^3 por gasoducto y 81,4 Gm^3 en forma de GNL.

Las reservas totales de gas natural del mundo se estiman en 131 500 Gm^3. Más de dos tercios se concentran en la antigua Unión Soviética y el Medio Oriente.

Cabe esperar que en el futuro se encuentren nuevos yacimientos. En cualquier caso, al ritmo de consumo de 1992, las reservas hoy conocidas sólo podrían abastecer el consumo mundial durante 65 años.

12.9 VENTAJAS DE LA UTILIZACIÓN DEL GAS NATURAL SOBRE EL GAS CIUDAD

Son muchas las razones que explican la creciente utilización del gas natural. Entre otras, citaremos:

1) Alto poder calorífico.
2) No es tóxico.
3) Combustión limpia, sin residuos y con la mínima proporción de carburante.
4) Puede reemplazar a todas las restantes energías primarias en casi todas sus utilizaciones, excepto en los carburantes para el transporte.
5) Bajo coste. Aun el GNL, que es el menos económico por el mayor coste del transporte, puede competir con el gas de síntesis.

12.10 EL GAS NATURAL EN ESPAÑA

La industria del gas natural en España se encuentra en período de desarrollo. El gas natural que se utiliza proviene en muy pequeña parte de nuestros yacimientos. El grueso del consumo se importa de Argelia, Libia, y se está comenzando a importar de Noruega.

En 1975 se inició la reconversión de la industria gasística española, en un acercamiento a la tendencia europea de "naturalización" del gas, aprovechando todas sus ventajas.

En 1992 se han consumido en España 70 Mt de gas natural. Un 77% se importa, siendo el otro 23% procedente de yacimientos nacionales.

Existen en España cuatro yacimientos: *Sarralbo*, el primero prospectado en el pirineo Aragonés, que entró en producción en 1984; El *Gaviota*, yacimiento marítimo (*off shore*) situado frente a la costa vizcaína de Bermeo; y los de *Ayoluengo* y *Marismas*, en Cadiz. En la tabla 12.7 se reflejan sus producciones.

La política gasística española pretende disponer de 2100 km de redes de transporte y otros 1000 de redes primarias. Hay en Barcelona una planta de regasificación del gas licuado con muelles de atraque, carga y descarga para buques metaneros de hasta 60 000 metros cúbicos de capacidad. A esta terminal llega el GNL de Argelia y Libia. Hay otras plantas de regasificación en Huelva, Cartagena y La Coruña, éstas dos últimas aun en construcción o proyecto.

Para el año 2000, el gas natural supondrá un 12% del total de la energía primaria; en 1990 era sólo un 5,6%.

Tabla 12.7 Aprovechamiento de gas natural. España Mt (millones de termias).

	1991	%	1992	%
GNL importado				
Argelia	36 070	53,1	38 518	54,5
Libia	17 886	26,3	20 020	28,3
Total	53 956	79,4	58 538	82,8
GNL nacional				
Serrablo	542	0,8	494	0,7
Gaviota	12 099	17,9	10 606	15,0
Marismas	1371	2,0	1020	1,4
Total	14 012	20,7	12 120	17,2
Total aprovisionamientos	67 968	100,0	70 658	100,0

Fuente: *Energía 93* (Forum Atómico Español).

EJERCICIOS

1. ¿Qué análisis funcional —de anillos— le correspondería al hidrocarburo 1-ciclopentil-4-fenil heptano?

2. La fracción 250-275 °C de un petróleo presenta un peso específico de 0,8250 a 15 °C. Indíquese qué *base* tiene el petróleo.

3. Un petróleo estabilizado tiene una densidad a 15 °C de 0,915 g/cm^3, y destila un 50% a 270 °C. Infórmese en líneas generales e indíquese el tipo de elaboración que en un principio sea el más aconsenjable. Inclúyase un diagrama de flujo.

4. Un petróleo bruto estabilizado da la siguiente curva de destilación:

Vol. destilado cm^3/1ª. gota	Temperatura (°C)	Vol. destilado cm^3/1ª. gota	Temperatura (°C)
1	40	50	215
10	85	60	249
20	120	70	280
30	150	80	310
40	180	90	340

a) Dígase el rendimiento en gasolina-automóvil que de él puede obtenerse y las características de facilidad de encendido, de distribución y de dilución del aceite que cabe esperar de esa gasolina.

b) Consultando el Apéndice del libro de STEINER (véase la bibliografía), hágase una lista de los hidrocarburos que pueden estar presentes en dicha gasolina.

5. Una fracción petrolera de 175-270 °C tienen un peso específico de 0,875 a 15 °C. ¿Se puede decir que valga, en principio, para petróleo de tractores?

6. Se tiene una mezcla en partes iguales, en peso, de benceno, cumeno, 2-metilciclohexano, heptano normal y pentano. ¿Qué aplicación podría dársele, desde el punto de vista de su volatilidad? ¿Qué otras características pueden preverse en esa aplicación? ¿Cómo podrían corregirse sus defectos al respecto?

7. ¿Cuál es la temperatura mínima aproximada a que habría que calentar el $C_{15}H_{32}$ lineal para craquearlo? ¿Cuáles son las fracturas preferidas a presión y sin presión?

8. Una fracción muy estrecha de aceites medios parafínicos que se puede representar por $C_{15}H_{32}$ se pasa por una retorta tubular donde alcanza 450 °C. ¿Qué especies moleculares predominarán en el producto craqueado a presión?

9. Detállese las analogías y las diferencias entre el craqueado y el reformado.

10. Hay al menos dos razones para que el craqueo térmico de un gasóleo parafínico, de fórmula media $C_{12}H_{26}$, dé más rendimiento en productos líquidos al trabajar a presión, todas las demás condiciones iguales. ¿Cuáles son esas razones?

11. Adaptar el esquema sustituyendo los bloques por aparatos, para el caso de una refinería que trabaje con crudos de tipo parafínico.

12. Descríbase cómo se mide el punto de anilina e indíquese su significación en los aceites tipo Diesel. Calcúlese el índice de cetano, el índice de ceteno y el índice Diesel de un gasóleo cuya densidad es de 0,820 (15 °C) y su punto de anilina = 91 °C. Suponiendo que las demás características de este producto sean adecuadas, ¿cómo se mejorarían sus características de encendido —si no fueran suficientes— para alimentar un motor Diesel ligero?

13. Un aceite lubrificante de tipo parafínico tiene una viscosidad de 20 cst a 50 °C. ¿Cuál es su viscosidad a 100 °C? ¿Cuál es su índice de viscosidad?

14. Una pieza rotatoria de cierta máquina funciona satisfactoriamente a 3000 rpm y con carga de 80 kg/cm^2, con un aceite lubricante de 40 cp. Dicha máquina se adapta a otro

trabajo, con lo que se reduce la velocidad de giro de dicha pieza a 1000 rpm, sin variación de la carga. ¿Qué medidas cabe tomar para que las condiciones de lubricación no varíen?

15. ¿Por qué se pulimentan finísimamente las superficies de frotamiento? Explíquense los efectos de la rugosidad en la calidad de la lubricación. ¿Cómo intervendría la rugosidad en la expresión funcional de la lubricación dada en el texto?

16. Explíquese cómo funciona la instalación de la figura 12.21. Detállense las reacciones que en cada lugar se producen. Establézcase el balance de materia global y los parciales del reactor y del quemador. Estímese la cantidad de vapor de agua producido con los gases calientes del quemador.

17. Un gas de estabilización, desulfurado, tiene esta composición en volumen: $C_4 = 35$; $C_3 = 38$; $C_2 = 21$; $C_1 = 3$; otros permanentes = 3 (suman 100). Hay que enfriar este gas para obtener LPG (C_4 y C_3 con algo de C_2) de manera que la presión de vapor del LPG no sea superior a 17 atm a 40 °C. ¿Cuánto C_2 ha de escapar junto a los gases permanentes y cuánto puede quedar retenido en el producto licuado?

18. La composición en tanto por ciento del volumen de un gas de craqueo de HC a acetileno es la siguiente (producto seco): $C_2H_2 = 8$, $CO_2 = 3{,}5$, $CO = 26$, $CH_4 = 5$, $H_2 = 56$, polietilenos y otros = 1,4. ¿De qué método procede?

19. Una nafta cualquiera (límites de ebullición = 30-90 °C, peso molecular = 80) se craquea a una presión de 3,5 ata. ¿Cuál es la presión parcial de la nafta en las condiciones de trabajo, si la alimentación se mezcla con igual peso de vapor de agua?

20. Un craqueo petroleoquímico a olefinas parte de una nafta con 14,3% de H y 85,7% de C. Experimentalmente se ha determinado que entre el rendimiento en gases (n) y la fórmula empírica global de éstos (CH_3) existe la correlación:

n	y (en CH_y)	n	y
0,40	2,4	0,60	3,0
0,50	2,7	0,70	3,5

¿Cuál es la máxima conversión a gases posible sin que aparezca coque?

21. Si los gases obtenidos al craquear una nafta de peso molecular medio = 100 tienen la siguiente composición porcentual: H_2 15 %, CH_4 28 %, C_2H_4 31 %, C_2H_6 5 %, C_3H_2 13 %, C_3H_8 1 %, C_4H_8 2 %, C_4H_{10} 1 %, ¿es probable la aparición de coque?

BIBLIOGRAFÍA

Energía (1993). Forum Atómico Español. Madrid.

GARY, J. H. y HANWERK, G. H. (1988). *Refino de Petróleo*. Editorial Reverté. Barcelona.

NEUMAN, H. S. y RAHIMAN, I. (1984). Petroleum Refining. Ferdinand and Ente Pb. Stugart.

NORMAND, X. y TREIL, A. (1985). L'Industrie du Raffinage du Pétrole. Editions Technip. OIL AND GAS JOURNAL.

PROSKURIAKOV, A. y DRABKING, A. E. (1981). Química del Petróleo y del Gas. Ed. Mir. Moscú.

ROYAL DUTCH-SHELL (1985). Ciencia y Tecnología. Shell Briefing Service. London.

ROYAL DUTCH-SHELL (1990, 1991). Perfil Energético. Shell Briefing Service. London.

STEINER, H.: *Introduction to Petroleum Chemicals*. Pergamon Press, London 1961.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

13

PETROLEOQUÍMICA

Prof. Dr. JULIO TIJERO

13.1 Importancia de esta nueva rama químico-industrial

13.2 Las materias de partida

13.3 Técnicas petrolquímicas de base

13.4 Aprovechamiento de los productos intermedios petrolquímicos

Ejercicios

Bibliografía

13.1 IMPORTANCIA DE ESTA NUEVA RAMA QUÍMICO-INDUSTRIAL

Llámase petrolquímica o petroleoquímica a una rama de la industria química que obtiene productos químicos partiendo de fracciones petrolíferas producto o subproducto de las refinerías, o del gas natural. La producción petrolquímica encaja tanto en el campo orgánico (80%) como en el inorgánico (20%)[1].

La primera producción petrolquímica fue el isopropanol, obtenido en 1920 por la Standard Oil norteamericana. A partir de entonces la industria petrolquímica (IP) inicia un desarrollo progresivo que, después del año 42, con motivo de la entrada de los Estados Unidos en la guerra mundial, se hace tan extraordinario que constituye un ejemplo único en la Química industrial de todos los tiempos (Tabla 13.1). Hacia el año 50 se extiende también a Europa y al resto del mundo, donde ha crecido igualmente a ritmo acelerado (Tabla 13.2). La enorme demanda de productos petrolquímicos existente en la década de los 70, así como el precio barato del petróleo durante los años 80, supuso un aumento del sector petrolquímico, ya que se llevaron a cabo fuertes inversiones en este tipo de industria en todo el mundo. Pero en los últimos años se ha empezado a observar que la producción de productos petroquímicos se ha acercado sustancialmente a la demanda; esto, unido a otros condicionantes económicos como la desaceleración de la economía en todo el mundo y un ligero aumento en el precio del crudo al principio de la década, ha hecho que los márgenes de beneficios de este sector sean menores, lo que ha producido un sustancial descenso de la inversión en esta industria.

En España, la IP se inició a la sombra del I Plan de Desarrollo, con un evidente retraso respecto a la Europa Occidental. A partir de entonces ha absorbido la parte más importante de las inversiones del sector químico.

En España, durante 1991, la producción y el consumo de la IP fueron un 16% y un 20%, respectivamente, de la producción y consumo de toda la industria química. Además supuso también, respecto a toda la industria química, un 35% de la exportación y un 37% de la importación.

Con sus productos, la IP ha ido sustituyendo en gran parte a la carboquímica y a la quimiurgía (materias primas del agro) e incluso ha creado productos nuevos que no fueron previstos por estas ramas más clásicas de la industria química.

Como luego se indicará —y se comentará más ampliamente al estudiar el Capítulo 14, Carboquímica— son varias las razones que explican la preponderancia de la IP y el interés que ahora vuelve a ponerse en la química industrial del carbón.

A pesar de la importancia de la producción petrolquímica, resulta pequeña en tonelaje comparada con la industria refinera, pues no más de un 5% del petróleo y un 7% del gas natural se destinan a petrolquímica. Es indudable el interés del refinador en la petrolquímica, si se tiene en cuenta que el valor del producto petrolquímico es de 15 a 30 veces mayor que el del crudo, mientras que el producto de refinería es sólo de 3 a 10 veces superior al de éste.

La IP se caracteriza por la enorme variedad de especies que produce, que hoy se calcula que son más de 3000, y por la amplitud del campo de aplicaciones de esas especies (Tabla 13.3), todo ello a causa del relativamente *bajo precio de sus productos* determinado por el costo favorable de la materia prima, la regularidad de su

[1] La CECD considera como petrolquímicos sólo a los derivados orgánicos del petróleo o del gas natural. Los derivados inorgánicos son el S recuperado y sus productos inmediatos SO_2 y SO_4H_4, por un lado, y por otro el H_2 y su serie derivada NH_3, NO_3H, NO_2 (propergol), hidracina, etc.

Tabla 13.1 Importancia absoluta y relativa de la producción petrolquímica norteamericana.

Años	Producción petrolquímica		Producción química total		Porcentaje IP sobre el total	
	Millones de toneladas	Miles de millones de dólares	Millones de toneladas	Miles de millones de dólares	En cantidad	En valor
1955	14,5	3,7	61,3	7,2	24	51
1960	27,2	6,4	86,2	10,5	32	61
1965	45,5	10,5	120,0	17,2	38	61
1970	61	15	150	24	41	64
1980	70,5	24,6	164	37,8	43	65
1990	81,8	33,3	174	50,5	47	66

Tabla 13.2 Inversiones en la IP en los Estados Unidos y en los países del Mercado Común, en función del producto nacional bruto.

Años	Porcentaje del PNB invertido en IP	
	Estados Unidos	Mercado Común
1945	0,5	0
1950	0,6	0,2
1955	0,8	0,3
1960	1,25	0,5
1965	1,50	1,2
1970	1,6	1,4
1980	1,6	1,4
1990	1,6	1,5

suministro, el aprovechamiento completo de subproductos y la gran escala con que pueden plantearse las fabricaciones.

Por ejemplo, ya en 1970, el NH_3 obtenido con H_2 electrolítico costaba a 7 ptas/kg; con H_2 obtenido por gasificación del carbón, a unas 4 ptas/kg; en las instalaciones petrolquímicas sólo valía de 1,30-2,50 ptas/kg, correspondiendo el límite más bajo a las grandes instalaciones de más de 1000 toneladas NH_3/día que aprovechan ampliamente la "economía de escala". No es de extrañar, pues, que si en 1940 el 96% del NH_3 producido en Estados Unidos partía de hidrógeno carboquímico, ya en 1960 el 95% de dicha producción obtenía el hidrógeno de los hidrocarburos. Actualmente, es el metano en particular —gas natural— la materia prima para obtener con la máxima economía el H_2 y sus derivados, en la gran industria.

Esta variedad y extensión, junto con la baratura e independencia de otras industrias, subraya el papel económico y social conquistado en poco tiempo por la petrolquímica. De ahí la importancia y la repercusión de la política de precios y suministros de los países que poseen petróleo; países que tienen la capacidad de producir crisis económicas de tanta importancia como la de los años 70, causada por el aumento del precio del barril de 2 dólares a más de 30, o la última "pequeña crisis"

Tabla 13.3 Campos de aplicación de los productos de la industria petrolquímica.

Aplicación	Porcentaje	Aplicación	Porcentaje
1. Automovilismo	17	5. Plásticos de moldeo	10
2. Agricultura	16	6. Fibras sintéticas	7
3. Caucho	14	7. Explosivos	3
4. Materias para pinturas	12	8. Varios	21

(1) Anticongelantes, aditivos para lubricantes y combustibles, antiincrustantes, etc.
(2) Fertilizantes nitrogenados (vía NH_3), pesticidas.
(3) Elastómeros que suplen la inelasticidad de la producción de caucho natural, estabilizada en unos 2 millones de toneladas/año.
(4) Resinas tipo alquílico, acrílico y vinílico. Copolímeros butadieno-estireno. Disolventes y plastificantes.
(6) Derivadas de C_2H_2, C_2H_4, nitrilo acrílico, más CNH, NH, y *p*-xileno que son coproductos para su síntesis.
(8) Incluye tensoactivos aquil-arílicos, aductos del óxido de etileno, etc.

de 1990, durante la Guerra del Golfo, que en España supuso fuertes pérdidas ya que durante 1991 muchas industrias pasaron a utilizar nafta como materia prima en vez de petróleo, debido al precio de éste y a la momentánea inseguridad en su obtención.

Debido a la creciente demanda aparecida en los últimos años, el presente y el futuro de la IP pasa por el aumento en la producción de los derivados de las olefinas denominadas básicas: etileno y propileno. Las inversiones previstas en todo el mundo para la década de los 90 están encaminadas a aumentar la producción de dichas olefinas y sus derivados (polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), cloruro de polivinilo (PVC), polímeros o copolímeros de estireno y propileno.

13.2 LAS MATERIAS DE PARTIDA

Las materias de las que se nutre la IP son hidrocarburos de de los siguientes orígenes: gas natural, gases de refinería (saturados y de craqueo), naftas, gasóleos.

En términos generales, puede decirse que con cualquiera de estas materias se puede conseguir —en lo cualitativo, al menos— los mismos resultados. El empleo de una u otra está regido principalmente por la disponibilidad y el precio. En Estados Unidos se utiliza en gran escala el gas natural, porque lo hay en abundancia. En Europa la producción está basada en las naftas, si bien cabe esperar la reconversión de las fábricas a gas natural a medida que se construyen las grandes redes de gasoductos con cabecera en el norte de África y en los yacimientos de Siberia.

13.3 TÉCNICAS PETROLQUÍMICAS DE BASE

La elaboración de las materias primas petrolquímicas sigue caminos muy variados, como corresponde a la enorme variedad de productos finales. Pero hay tres grupos generales de técnicas de base:

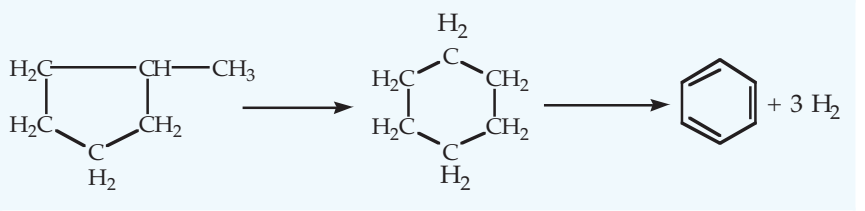
1. *Transformación estructural de los HC* en materia idónea creando en ellos grupos de reactividad química adecuada —dobles o triples enlaces, núcleos aromáticos, etc.
2. *Descomposición de los HC* con producción de especies no hidrocarbonadas, como H_2, CO y C (negro de humo).
3. *Separación de especies* más o menos puras, o fracciones, de una materia prima o de la que resulta de 1, para llevar la transformación química de cada una por separado, y *separación* y acondicionamiento, en su caso, de los productos de la descomposición según 2.

Estas cuestiones se tratan seguidamente.

13.3.1 Transformación de los hidrocarburos

La técnica de transformación de los hidrocarburos en *olefinas*, en *aromáticos* o en *acetileno* no es otra que la de craqueo, con las variantes propias de cada caso.

La transformación en aromáticos es idéntica al reformado catalítico utilizado en las refinerías para obtener gasolinas de alto IO a partir de fracciones nafténicas, preferentemente, y por deshidrogenación, con o sin isomerización previa de los alcohilanaftenos:



La diferencia es que en las refinerías la totalidad de la fracción líquida producida, que es el producto principal, vale para gasolina, mientras en la IP las especies producidas se han de separar por destilación (benceno, tolueno y xilenos: B, T, X). Ninguno de estos aspectos se tratará aquí, porque la transformación ya se ha visto en páginas anteriores, y la separación no necesita más comentarios. No se dejará de citar, sin embargo, el interés de ciertos métodos de separación, como la cristalización fraccionada, aplicada con éxito para separar los isómeros de la fracción X.

Para la interpretación de muchos conceptos que se dan a continuación es útil la figura 13.1, donde se representan las energías libres de formación (ΔG) para varios hidrocarburos. Obsérvese la mayor estabilidad *relativa* de las olefinas, acetileno y aromáticos respecto a las parafinas, a temperaturas elevadas.

13.3.1.1 Craqueo a olefinas

La descomposición térmica de hidrocarburos es el procedimiento más empleado para la fabricación de olefinas. El 97% de la producción de etileno se obtiene por craqueo térmico, en tanto los procedimientos basados en deshidratación de etanol o desproporcionamiento de propileno a etileno y buteno se emplean en condiciones muy excepcionales: abundancia de alcohol procedente de fermentación de biomasa, en el primer caso, y cuando se desea incrementar el rendimiento en etileno y butenos a expensas del propileno formado en el craqueo, en el segundo caso.

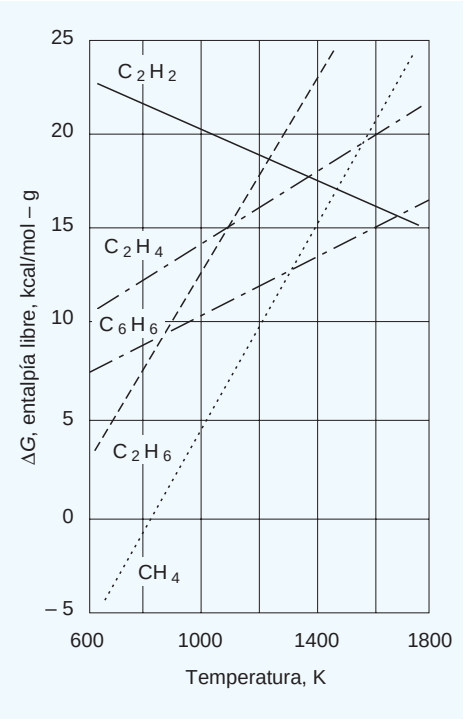


Figura 13.1 Energías libres de formación de varios hidrocarburos, en función de la temperatura, a partir de grafito e hidrógeno.

La reacción de pirólisis de los hidrocarburos transcurre por mecanismo de radicales libres. Las reacciones elementales para los términos más sencillos de los hidrocarburos, por ejemplo, etano, puede representarse mediante reacciones sencillas que comienzan por la ruptura homolítica de la molécula a dos radicales, en este caso metilo:

Iniciación:

$$C_2H_6 \longrightarrow 2\,CH_3\cdot$$

Propagación:

$$CH_3\cdot + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5\cdot$$
$$C_2H_5\cdot \longrightarrow C_2H_4 + H\cdot$$
$$C_2H_6 + H\cdot \longrightarrow C_2H_5\cdot + H_2$$

Terminación:

$$2H\cdot \longrightarrow H_2$$
$$H\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_4$$
$$2\,C_2H_5\cdot \longrightarrow C_4H_{10}$$
$$2\,CH_3\cdot \longrightarrow C_2H_6$$
$$C_2H_5\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow C_3H_8$$

Para la pirólisis de los primeros términos de la serie de hidrocarburos, se han propuesto modelos basados en la facilidad de ruptura de los enlaces, según reacciones

Tabla 13.4 Constante de velocidad de reacción de algunos compuestos.

Compuesto	Factor de frecuencia (s^{-1})	ΔE_A (kJ/mol)	K 800 °C (s^{-1})
ETANO	$4{,}72 \cdot 10^{14}$	302,55	0,91
n-PROPANO	$4{,}13 \cdot 10^{12}$	250,10	3,65
n-BUTANO	$1{,}79 \cdot 10^{12}$	335,60	8,66

similares a las anteriores. La reacción global transcurre según una cinética de primer orden. La constante de velocidad de reacción, en función de la temperatura, sigue la ecuación de Arrhenius (Tabla 13.4).

La conversión de un hidrocarburo se define como la fracción másica o molar que se transforma a otros constituyentes. Si la alimentación es multicomponente, la conversión se define por:

$$\chi = \frac{\frac{M_A}{M_P} - 1}{n - 1}$$

En la que M_A y M_P son los pesos moleculares de la alimentación y de los productos de craqueo, respectivamente, y n es el número de moles producidos por cada mol de alimentación que se transforma.

Para los hidrocarburos ligeros la conversión suele establecerse entre el 50 y el 70%, que proporciona el máximo rendimiento en etileno. En estas condiciones el rendimiento a etileno está en torno al 50% de los hidrocarburos transformados. Cuando aumenta la conversión por paso a través del horno de proceso, disminuye la selectividad de la transformación y consecuentemente, aumenta la proporción de otros compuestos olefínicos, propenos, butenos, butadieno o acetileno, así como la aparición de residuos carbonosos en los tubos del horno.

En las fracciones petrolíferas intermedias, el rendimiento depende de la naturaleza de la alimentación y de la intensidad del tratamiento. En condiciones óptimas de conversión, el rendimiento máximo de craqueo ($r_{máx}$) a etileno de una nafta de destilación directa, viene dado en función del índice de correlación IC por:

$$r_{máx}\,(\%) = -0{,}36\,IC + 36{,}75$$

En esta expresión se incluye el etileno formado por hidrogenación posterior del acetileno, así como la conversión por recirculación de los gases saturados.

El rendimiento es elevado cuando se craquean fracciones parafínicas, IC < 15, desciende sensiblemente en los nafténicos, 15 < IC < 50, y alcanza valores muy bajos con fracciones aromáticas, IC > 50.

El craqueo a olefinas es un proceso endotérmico. La entalpía del craqueo de hidrocarburos puede calcularse a partir de los calores de formación de los productos de reacción y reactivos:

$$2\ CH4 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + 2\ H_2$$

$$2\ (-90{,}33)\ kJ/mol \quad 37{,}66\ kJ/mol$$

$$\Delta H = 37{,}26 - 2\ (-90{,}33) = 218{,}32\ kJ/mol$$

Por consiguiente, para formar por craqueo del metano 1 kg de etileno, se ha de aportar 1870 kcal.

De lo que antecede, se pueden resumir las condiciones que han de satisfacer los procedimientos industriales:

En relación a la alimentación:

La carga ha de ser de naturaleza parafínica. El contenido en nafténicos y aromáticos disminuye drásticamente el rendimiento y aumenta la proporción de carbono depositado en las paredes interiores de los tubos del horno.

En relación a las condiciones de operación:

La presión parcial de los hidrocarburos ha de ser relativamente baja. El aumento de la presión favorece las reacciones de adición, que dan lugar al aumento de la proporción de compuestos líquidos y de la deposición de carbono en las paredes de los tubos del horno.

La temperatura ha de ser elevada entre 750 °C y 900 °C o superior, en función de la naturaleza de la carga y de la intensidad de tratamiento que se pretende alcanzar. (Tabla 13.5.)

El tiempo de residencia a la temperatura máxima ha de ser bajo (de 0,2 a 0,6 segundos). En un corto periodo, se ha de alcanzar la temperatura de craqueo de la alimentación y se ha de aportar el calor del craqueo.

Finalmente, los gases de craqueo han de enfriarse súbitamente para evitar que las reacciones prosigan con disminución en el rendimiento de los productos deseados.

El depósito carbonoso de las superficies de intercambio térmico ha de eliminarse periódicamente, cuando alcance un valor límite de resistencia a la transmisión del calor o cuando disminuya apreciablemente la sección libre de los tubos para circulación de los gases.

La formación de coque sobre las superficies de la sección de radiación de los hornos de proceso tienen lugar por mecanismos complejos que incluyen reacciones de adición y condensación seguidas de reacciones de deshidrogenación.

Las superficies metálicas de los tubos pueden ejercer efectos catalíticos. En la deposición del carbono también influyen apreciablemente factores de diseño, zonas de irregular calentamiento o flujo, así como el estado de la superficie de los tubos.

La tendencia a la formación de coque está íntimamente relacionada con la naturaleza de la alimentación, siendo menor cuando está constituida por una alta relación H/C y bajo contenido en azufre. Se define el índice de inhibición de coque *I IC* por la expresión:

$$I\ IC = 153{,}4 - 5{,}1\ IC^{1/2}\ (1 + 0{,}77\ S) - 2\ D_{API}$$

En la que *IC* es el "índice de correlación" (Bureau of Mines), D_{API} la densidad y *S* el contenido en azufre de la alimentación, en %. La tendencia a la formación de coque es reducida para *I IC* mayores a 10, que resulta para fracciones parafínicas o nafténico-parafínicas de bajo contenido en azufre.

Las instalaciones industriales constan de un horno cilíndrico o rectangular en cuyo interior se disponen los tubos en dos secciones: la de convección, en la que se precalientan la alimentación a su paso por un banco de tubos entre los que circulan los gase calientes de combustión, inmediatamente antes de su salida del horno, y la

Tabla 13.5 Condiciones típicas del craqueo a olefinas.

Alimentación	Etano	Nafta ligera	Nafta pesada
Temperatura de salida (°C)	850	800	780
Conversión (% peso)	70*	90**	57,7***
Presión (atm)	2	1,5	1,3
$\frac{\text{moles vapor de agua}}{\text{moles de alimentación}}$	0,45	3,00	4,00
Composición (% peso)			
H_2	4,3	0,7	0,5
CH_4	5,7	14,0	9,2
C_2H_4	51,0	23,5	17,5
C_2H_2	0,4	0,3	0,1
C_2H_6	30,0	4,5	3,2
C_3H_6	1,2	16,0	12,5
C_3H_8	1,5	0,8	0,5
C_4 (butanos, butenos)	2,0	12,4	9,2
Fracción ligera	3,5	24,5	27,3
Fracción pesada	0,4	3,3	20,0

* Referida a C_2; ** Referida a C_5; *** Referida a C_4 o menores/alimentación.

de radiación, en la que los hidrocarburos a craquear alcanzan la máxima temperatura (de 750 °C a 900 °C según el proceso) al circular por los tubos expuestos a la radiación de la llama.

Los tubos de la zona de máxima temperatura del horno están sometidos a un elevado flujo radiante a fin de que se alcance la temperatura de craqueo y se aporte el calor de reacción un tiempo de residencia entre 0,3 y 1 s. Para los tubos se requieren aleaciones especiales de elevada resistencia al choque térmico.

Seguidamente los gases se someten a un enfriamiento súbito para congelar las reacciones entre los distintos productos. El apagado o extinción de las reacciones (*quench*) puede efectuarse por contacto directo con agua o con un aceite, o bien mediante cambiadores de calor especiales. En el primer caso, el contacto entre los gases de craqueo y el líquido pulverizado asegura un enfriamiento muy rápido, si bien resulta más difícil la recuperación de calor. En el segundo caso, el enfriamiento es más lento pero el proceso tiene una mayor eficacia térmica, por lo que se prefiere este tipo de instalaciones, que además son ambientalmente más favorables.

La separación de los productos de pirólisis será tratada más adelante (Sec. 13.3.3).

La producción anual de olefinas supera los 55 millones de t/año, de las cuales, el 80% corresponden a etileno. Si se excluye el amoníaco de los productos petroleoquímicos, el etileno es el de mayor producción mundial. (Tabla 13.6.)

13.3.1.2 Reacciones de las olefinas C_2 y C_3

Polimerización. La polimerización del etileno tiene lugar mediante dos mecanismos diferentes.

Tabla 13.6 Aplicaciones y consumo mundial del etileno.

Aplicaciones	Porcentaje del total	Consumo mundial (millones de t/año)
Polietileno de baja densidad	35	15,4
Polietileno de alta densidad	15	6,6
Óxido de etileno (glicoles, polioles)	12	5,3
Dicloroetileno	15	6,6
Etilbenceno, estireno	8	3,5
Etanol, etanal	15	6,6
Acetato de vinilo y otros		
Total	100,00	44,0

El mecanismo inducido por radicales libres, que origina un polietileno con una proporción relativamente alta de cadenas o ramificaciones laterales; es el polietileno de baja densidad (0,92 – 0,94 g/cm^3).

El mecanismo de transferencia de electrones π origina polímeros lineales, poco ramificados de alta cristalinidad y por tanto, de alta densidad (0,94 - 0,96 g/cm^3).

El mecanismo de transferencia de electrones π en la copolimerización del etileno con otro comonómero, una α-olefina como 1-buteno o 1-hexeno, da lugar a la formación de un producto lineal con cadenas laterales cuyo número de carbonos depende principalmente del copolímero empleado (2 en el caso de 1-buteno, 4 con el 1-hexeno). La proporción de cadenas viene determinada por la relación etileno/comonómero. Por ello, se puede obtener polímeros de diversos grados de cristalinidad y por tanto densidad, entre 0,92 y 0,94, denominados polietileno lineal de baja o media densidad.

Polietileno de baja densidad y alta presión.

La polimerización del etileno homopolímero a alta presión tiene lugar por mecanismos de radicales libres. Las etapas son las características de estas reacciones: iniciación, propagación de la cadena polimérica y extinción o transferencia de radicales.

Como iniciadores se emplea oxígeno o peróxidos capaces de generar radicales libres. Como agentes de transferencia de cadena se emplean olefinas, cetonas o aldehídos.

Los procesos industriales de fabricación difieren fundamentalmente en las características del reactor: autoclave agitado o reactor tubular de gran longitud y pequeño diámetro interno.

El control de la polimerización se efectúa a través de la presión de operación (1500-3000 atm) así como de la temperatura, tiempo de residencia y proporciones de iniciador o de agente de transferencia. La densidad del polietileno está comprendida entre 0,92 y 0,94 g/cm^3 y su peso molecular entre 500 y 50 000 unidades.

Polietileno de baja presión.

La polimerización del etileno catalizada por una sal de un metal de transición y alquil aluminio descubierto por Ziegler en 1954, está basada en la interacción de los electrones d

del metal de transición con los electrones π de enlace de las α-olefinas, a través de un complejo inducido por el alquil-aluminio. El catalizador Phillips está constituido por compuestos de cromo, activado por alquil-aluminio.

A lo largo de los años se han propuesto diferentes procesos con catalizador en suspensión de un disolvente de etileno, o bien en lecho móvil, fluidizado, etc. Asimismo se han desarrollado soportes y nuevas variantes de catalizadores Ziegler. Las presiones de operación están comprendidas entre 20 y 100 atm. Los productos resultantes son de alta cristalinidad y linealidad (d = 0,94-0,96 para el homopolímero y 0,92-0,94 para los copolímeros).

Una variante de la polimerización del etileno conduce a la obtención de telómeros, con catalizadores peroxídicos, a unas 70 atm y 200 °C:

$$\underset{\text{(telógeno)}}{CH_3OH} + n\underset{\text{(taxógeno)}}{C_2H_4} \longrightarrow \underset{\text{(telómero)}}{C_3H\text{—}(CH_2)_{n-1}\text{—}CH_2OH}$$

La reacción transcurre de manera compleja, por radicales. Los telómeros son alcoholes de alto peso molecular (n = 10-20) empleados, como se verá al estudiar las Grasas, para preparar tensoactivos "blandos" (detergentes biodegradables).

La figura 13.2 representa muy esquemáticamente una instalación de craqueo petroleoquímico para olefinas, a partir de naftas. A la nafta vaporizada se le incorpora el vapor de agua; en la retorta 1 se craquea la mezcla y en 2 se enfrían los productos con chorros de agua. En 3 se separan los gases y se fraccionan los líquidos.

13.3.1.3 Craqueo a acetileno

Desde el punto de vista termodinámico —recuérdese la figura 13.1— es patente la gran inestabilidad del C_2H_2 respecto a sus elementos y, por tanto, a su tendencia a descomponerse espontáneamente en carbono e hidrógeno. Sin embargo, a medida que la temperatura es más elevada, y contrariamente a los otros hidrocarburos representados en la figura, su inestabilidad va siendo relativamente menor. A 1500 K resulta ya tan estable (?) como el CH_4 y es menos inestable que el C_2H_6 y el C_2H_4. Calentando el CH_4 a esa temperatura es, pues, posible la reacción:

$$2\,CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3\,H_2 - 398\ \text{kJ/mol}$$

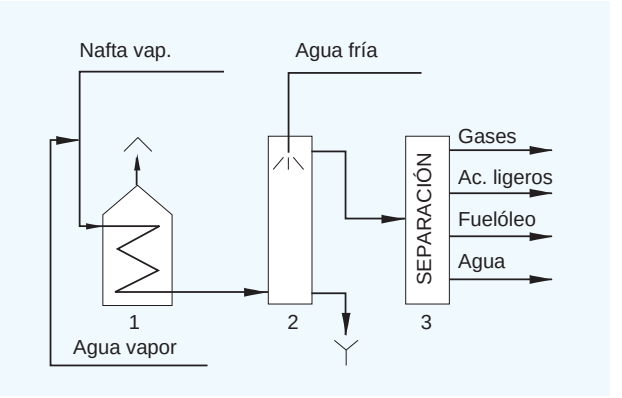


Figura 13.2 Craqueo petrolquímico.

pero sólo se pueden obtener rendimientos apreciables de C_2H_2 si se enfrían inmediatamente los gases para "congelar" el sistema en su estado de inestabilidad y evitar llegar al equilibrio, que conduciría a C + H_2. En esto se fundan los varios métodos hoy en uso para la producción de C_2H_2 petrolquímico.

Realmente, la reacción parece transcurrir a través de radicales metino. Al menos espectroscópicamente éstos han sido identificados en las condiciones de trabajo. Su unión dimérica conduciría al acetileno.

Por iguales razones que en el craqueo a olefinas, el rendimiento se favorece con bajas presiones y por dilución con vapor de H_2O, o CO_2, H_2, etc., para rebajar la presión parcial. Pero ninguno de los procedimientos conocidos puede evitar la producción de cierta cantidad de coque, ni aún con pequeñísimos tiempos de craqueo, del orden de 0,01 segundos.

La ejecución industrial de la reacción anterior es difícil por dos razones: se necesita operar a *temperatura elevada* y, al tiempo, suministrar a la reacción *enormes cantidades de calor en brevísimo tiempo*. Por otra parte, entrando en juego caudales grandes de gases que abandonan el espacio de reacción a elevada temperatura, es obligada la *recuperación de su calor sensible*.

Tan exigentes condiciones térmicas y caloríficas se pueden suplir de tres maneras:

a) Se pueden suministrar calor y temperatura mediante *arco eléctico* (método Hülls) con el inconveniente de un elevado consumo de este tipo de energía, cara por lo general.

b) Otro método (el de Sachse, BASF) consiste en la *combustión de una parte del HC* de partida, CH_4, por ejemplo, para que el calor de esa combustión y la temperatura así lograda actúen de manera inmediata y craqueen al resto de CH_4 presente. Aunque las acciones son simultáneas, se pueden representar por dos procesos separados:

$$CH_4 + 1{,}5\ O_2 \longrightarrow CO + 2\ H_2O + \text{calor}$$
$$2\ CH_4 + \text{calor} \longrightarrow C_2H_2 + 3\ H_2$$

En la práctica, aparecen en los gases residuales CO_2 y CH_4 no transformado. La ecuación que parece reflejar los resultados del proceso es:

$$51\ CH_4 + 30{,}25\ O_2 \longrightarrow 8\ C_2H_2 + 3{,}5\ CO_2 + 25{,}5\ CO + 54\ H_2 + 7\ CH_4 + 28\ H_2O$$

gases de los que se retiene el C_2H_2 por absorción selectiva con dimetilformamida, acetonilacetona, metanol o amoníaco líquido, y quedan unos gases residuales aprovechables para obtener metanol o amoníaco, o destinarlos a gas de ciudad (véase Cap. 14). La ejecución del método Sachse y sus análogos es difícil por la complicación de precalentar los gases —sin que se inflamen— y por la tendencia de las llamas a retroceder, a "calarse". La figura 13.3 es una sencilla representación del quemador de Sachse.

c) El tercer método de aportar calor a elevada temperatura es el de Wulff: *Se quema en etapa independiente una parte del CH_4* u otro combustible, con cuya llama se calienta un relleno refractario de corindón (etapa 1) contra el cual se dirige luego, mezcla con vapor, el CH_4 que se va a craquear (etapa 2). La operación de doble etapa es cíclica, alternándose las funciones de calentamiento y craqueo de dos rellenos de refractario adyacentes y gemelos. La figura 13.4 es una representación muy simplificada del aparato Wulff, junto a la que se esquematizan las etapas de trabajo. Obsérvese que el ciclo completo implica dos etapas dobles y gemelas: la 1-1′ y la 2-2′. La 1 y 1′ e, igualmente, la 2 y 2′ se diferencian sólo en el sentido de flujo. En las 1 y 1′ el aire frío se precalienta a costa del refractario en la primera mitad de su recorrido; luego recibe la inyección de combustible y el calor de combustión

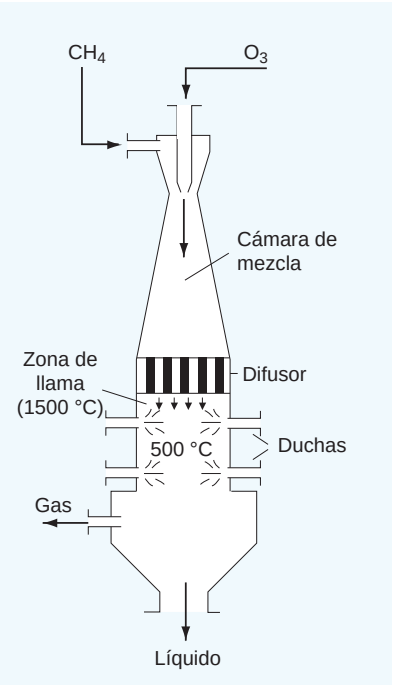


Figura 13.3 Quemador de metano tipo Sachse para obtener C_2H_2.

calienta fuertemente la restante estructura de refractario, saliendo los humos a temperatura moderada (450 °C) por el extremo opuesto al que han entrado. En las etapas 2 y 2′ la mezcla de CH_4 y vapor entran en contacto con la otra mitad del refractario. El método es fácil de automatizar y puede trabajar en condiciones muy amplias.

El otro problema, el aprovechamiento del calor de los gases, se ha intentado por tres procedimientos. Uno de ellos —el único que hasta ahora parece haber sido industrializado— es el ya citado en el proceso Wulff, que lo aprovecha, como se ha visto, en forma "regenerativa".

De los otros dos, uno consiste en enfriar los gases bruscamente con un HC líquido —el contacto se hace en un venturi— con lo que su calor craquearía al HC para obtener pequeñas cantidades suplementarias de acetileno y cantidades importantes de olefinas. El otro conduce el gas a una turbina donde por expansión adiabática genera energía mecánica de rotación.

La concentración de los gases craqueados, secos, es de un 8-12% C_2H_2. En el método eléctrico y en el de Wullf acompañan al acetileno algunas olefinas (C_2H_4), y dada la adaptabilidad de este último método se puede elevar el contenido en olefinas —a costa del rendimiento en acetileno— hasta obtener C_2H_2 y C_2H_4 en iguales proporciones molares. Esto es ventajoso para la producción de $CH_2{=}CHCl$, pues el

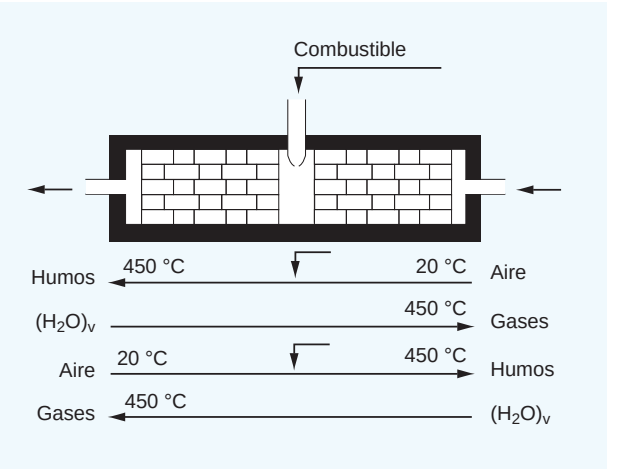


Figura 13.4 Convertidor de Wulff.

ClH subproducto de la cloración y posterior deshidrocloración del C_2H_4 se aprovecha íntegramente para obtener más cloruro de vinilo con el C_2H_2. Se evita así el complicado problema de la recuperación del ClH transformándolo en Cl_2, que se comentó al tratar el capítulo 3.

Para fabricaciones pequeñas, todavía compite el C_2Ca en la producción de acetileno, porque el carburo —comprado a una fábrica grande— se almacena y transporta con facilidad y su hidratación es barata y no da subproductos de valor que merezcan ser recuperados. Para producciones elevadas parecen ser más económicos los métodos petrolquímicos, pues disponiendo de cantidades importantes de subproductos gaseosos pueden "integrarse" en la producción para obtener NH_3, CH_3OH o gas de ciudad. Naturalmente, la clave de la competividad de los métodos petrolquímicos está en la citada posibilidad de recuperar los subproductos y en el precio de los HC de partida, y por último, y siempre, en la facilidad con que pueden beneficiarse todas estas producciones de la "economía de escala".

13.3.2 Descomposición de los hidrocarburos

Esta descomposición puede dirigirse hacia dos objetivos: descomposición pirolítica total del HC, para obtener C (negro humo) o descomposición por combustión incompleta para obtener H_2 por reacción con oxígeno insuficiente o con vapor de agua.

13.3.2.1 Pirólisis (obtención de C)

De acuerdo con la figura 13.1, termodinámicamente es muy posible la rotura total de los HC a temperaturas relativamente elevadas.

Pero el proceso químico no es tan sencillo. Parece que los HC se descomponen para dar radicales como CH, C_2 (y OH, si hay O_2) que se han identificado espectroscópicamente, y cuya interacción, especialmente la polimerización del C_2, se cree que

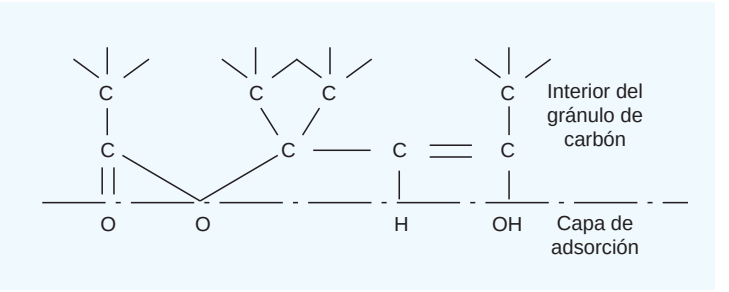


Figura 13.5 Estructura del negro de humo.

Tabla 13.7 Tipos de negro de humo y algunas características de composición.

Tipo	Siglas comerciales	Contenidos procentuales					
		C	O	H	Volátiles	Cenizas	Agua
De canales "High colour"	HCC-1	88,4	11,2	0,4	17	0,1	6
De canales, para tintas	LFC	90,0	8,7	0,8	12	0,1	6
De canales, para caucho	MPC	95,2	3,6	0,6	5	0,1	4
De horno (gas)	SRF	99,2	0,4	0,3	1	1,0	1
De horno (aceite)	HAF	99,0	0,4	0,3	1	0,5	2
Térmico	FT	99,3	0,3	0,4	1	0,5	1

conduce al complejo producto industrial llamado carbón de gases o *negro de humo* (*NH*). El H_2 sería subproducto del negro de humo en una pirólisis pura, pero no es éste siempre el caso en la práctica industrial, donde la pirólisis se produce generalmente por combustión incompleta cuyos gases llevan H_2 en cantidades variables pero diluido.

El *NH* tiene una estructura íntima muy próxima a la del grafito. Pero no es propiamente carbono, sino que según el método de obtención contiene cantidades variables de "volátiles", "cenizas" y humedad intrínseca. Las materias volátiles se identifican con ciertas cantidades de oxígeno e hidrógeno adsorbido que bloquean grupos cumeno y lactónicos (Fig. 13.5). La tabla 13.7 ilustra algunos datos sobre varios tipos de *NH* comerciales.

Los *NH* no sólo se diferencian en su composición y constitución, sino que presentan grandes variaciones de tamaño de grano (de 2 a 500 nanómetros), de reparto de tamaños y de superficie específica (de 5 a 1000 m^2/g). También es variable el grado de concatenación de los gránulos entre sí —"estructura"— y, en consecuencia, la mojabilidad o coeficiente de absorción de aceite (cm^3/g), de importante significación práctica para su empleo como pigmento (tintas).

La capa de adsorción que recubre el gránulo juega importante papel en las características prácticas del *NH*, cuyas aplicaciones principales son: mezcla con el *caucho* de rodaje,

para reforzarlo, y dispersión en vehículos líquidos apropiados para *tintas* tipográficas y litográficas. A mayor proporción de "volátiles" el caucho vulcaniza menos rápidamente, pero con mayor participación del C —mayor resistencia— y las tintas son más "largas", fluyen mejor, lo que permite cargar más la tinta sin perjudicar la fluidez necesaria, característica apetecible en litografía, especialmente.

Para cauchos importa también la ausencia de S en el *NH*, para no interferir en la vulcanización (véase capítulo 15).

La producción de *NH* es casi de 2 millones de toneladas. Se utilizan muchas materias primas: gas natural o de refinería, acetileno, HC líquidos ligeros y aún pesados, fracciones de alquitrán de hulla. En principio, cuanto más aromática sea la materia de partida, mejor rendimiento; de ahí la aplicación de los aceites residuales de hulla y de craqueo y el C_2H_2 por su alta proporción C/H. En este sentido son aplicables aquí los conceptos expuestos en el apartado 13.3.1.1.

Hay tres métodos de fabricación: el método de *canales*, el de *horno* y el llamado *térmico*. La tabla 13.6 refleja las distintas características de sus productos. La distinción entre uno y otro método está en cómo resuelve el problema de la aportación de calor y la alta temperatura necesaria. Los dos primeros lo hacen por combustión incompleta y cortando las llamas para depositar el carbón; el método térmico es el más próximo a la pirólisis pura.

El método de canales quema gas en mecheros cerámicos, con gran defecto de aire, y la llama se corta con superficies acanaladas, de hierro, frías. Estas superficies están sometidas a un ligero vaivén rozándose con rascadores fijos que separan el negro depositado.

El método de horno es también de combustión. El *NH* formado en la combustión incompleta realizada en espacios confinados por placas metálicas, es arrastrado por los propios gases y recogido por precipitación electrostática y filtración (Fig. 13.6). Los gases, secos, llevan 10% de H_2, 12% de CO, 5% de CO_2 y 0,3-0,5 de C_2H_2 y CH_4: el resto es N_2. Se aprovechan por su poder calorífico.

El método térmico se emplea especialmente para gases. Se trata, en esencia, de un sistema regenerativo; los gases residuales calientan un relleno refractario (1400 °C) y luego este relleno recibe los gases a pirolizar y los descompone. El negro sale arrastrado por los gases, y se recoge como antes se dijo. Mezclando gases residuales (H_2) con el gas a pirolizar se obtienen negros de tamaño más fino. Los gases se suelen utilizar por su valor combustible.

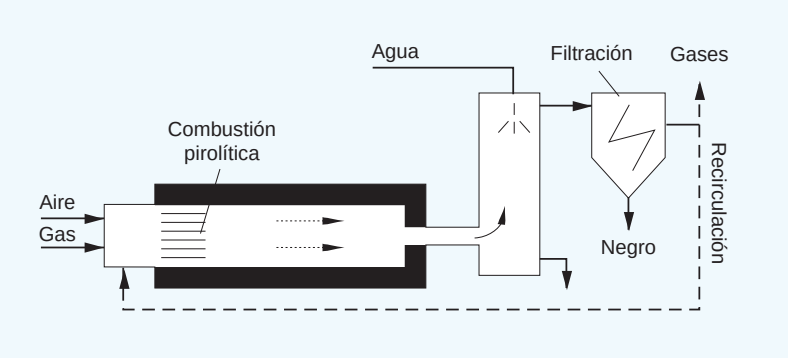


Figura 13.6 Horno de pirólisis para la obtención de negro de humo.

Modernamente se han obtenido unos tipos especiales de carbones de craqueo llamados *policarbones*. Se preparan pirolizando los gases o vapores de hidrocarburos haciéndolos incidir sobre una pared muy caliente (2000 °C ó más). De esta manera se descompone el HC —véase figura 13.1— y las partículas de carbón quedan adheridas a la pared formando capas muy compactas y de gran densidad (superior a 2). El material obtenido presenta acusada anisotropía; las conductividades, eléctrica y calorífica, son mucho más pronunciadas en sentido longitudinal al plano de las capas que en el transversal (unas 1000 veces). Son materiales muy refractarios. Se parecen más al monocristal de grafito que a los grafitos policristalinos ordinarios. Se mecanizan bien y son impermeables. Se utilizan para recubrir cápsulas espaciales y para ciertos órganos de los reactores nucleares.

13.3.2.2 Descomposición de HC; obtención de "gas de síntesis"

Se llama "gas de síntesis" a mezclas de proporciones variables de CO y H_2, válidas para obtener H_2, metanol, gasolinas (FISCHER TROPSCH), aldehídos y alcoholes o ácidos orgánicos por síntesis "oxo", etc.

Las aplicaciones del gas de síntesis se estudian en el capítulo 14, donde aparece este gas como producto de la gasificación de carbones con vapor de agua.

Petrolquímicamente se obtiene gas de síntesis por oxidación regulada de los HC, mediante O_2 y/o H_2O:

$$a)\quad C_nH_{2n+2} + 0{,}5n\ O_2 \rightleftharpoons n\text{CO} + (n+1)\ H_2; \qquad \Delta H = -35{,}4\ \text{kJ},\ n = 1$$

$$b)\quad C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightleftharpoons n\text{CO} + (2n+1)\ H_2; \qquad \Delta H = 204\ \text{kJ},\ n = 1$$

Para evitar la aparición de coque y el bloqueo del catalizador convienen materias primas lo más parafínicas posible y del menor peso molecular (CH_4), es decir, máxima relación H/C. Aun así, la ejecución de la reacción *b*) impone al respecto un cierto exceso de vapor de agua que además ayuda a forzar el equilibrio a la derecha. La *a*) es aún más propicia a producir coque, y esto impone trabajar a no menos de 1500 °C y adicionar algo de vapor de agua; se suele practicar con O_2 (tonelaje)[1]. Actualmente se tiende al empleo simultáneo de H_2O y O_2, y doble catalizador, pues así se evita bien el coque y la dosificación adecuada de O_2 y de vapor equilibra caloríficamente el reactor evitando las complicaciones de aportar calor externo a una reacción fuertemente endotérmica como es la *b*), y los riesgos de coque de la *a*), en especial con materias primas de poca parafinidad o parafinas, de peso molecular alto, como gasóleos e incluso residuos.

Una precaución necesaria es el rápido enfriamiento de los gases por debajo de 500 °C para evitar que $2\ \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, reacción exotérmica que se favorece por la baja temperatura y que se cataliza por el propio negro de humo.

La figura 13.7 ilustra la disposición de un reactor BASF mixto. El catalizador primero (Pt) trabaja para la reacción *a*); el de Ni para la *b*).

La ejecución aislada de *b*) se lleva a cabo circulando los gases por sistema regenerativo o disponiendo los tubos catalíticos en hornos donde se calientan de fuera a dentro (ICI).

---

[1] Esto es especialmente aplicable cuando la gran producción de gas de síntesis justifica una instalación auxiliar de O_2 de tonelaje de producción barata por economía de escala. Tal instalación puede evitarse operando con aire, pero por lo general no es deseable la dilución del gas de síntesis con N_2 más que si se va a aplicar para obtener $N_2 + 3H_2$ y llegar al NH_3.

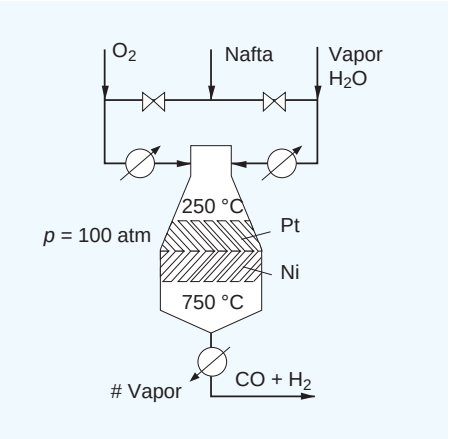


Figura 13.7 Reactor mixto BASF para CO + H_2.

Se trabaja a presión, aunque es desfavorable a efectos de equilibrio. Pero es preferible, en general, operar así, pues la elaboración de los gases de reacción exige comprimirlos y su volumen es mucho mayor que el de los reactantes. El precio del HC de partida y el coste de la energía de compresión son los dos costes variables que definen las condiciones de compresión óptimas.

De todas maneras, las desventajas de la presión sobre el equilibrio se compensan en gran parte trabajando a mayores temperaturas y con exceso de vapor.

Se ha trabajado mucho para adaptar estas técnicas a las fracciones hidrocarburadas pesadas por ser más baratas, en general, y de mayor disponibilidad para muchos países. En tal caso, la imposibilidad de vaporizar el HC de partida sin craquearlo se ha resuelto por nebulización de la carga con vapor de agua. Al no ser posible la precalefacción del HC, es obligado en estos casos un refuerzo de la reacción de combustión que incluso llega en parte a ser total —formación de CO_2— como medio de lograr que el proceso marche de manera autosostenida. Por eso este tipo de gases son más ricos en CO_2 que los de HC gaseosos. La aparición de negro de humo resulta, aún así, inevitable, y hay que lavar los gases con agua para eliminarlo. En todo caso, el enfriamiento rápido sigue siendo necesario por las razones antes dichas (reacción de Bouduard).

13.3.3 Técnicas de separación de gases

Se aplican en dos sentidos: o para separar las especies contenidas en las *materias primas* con objeto de transformar cada una por su lado, o para aislar los componentes de un *gas transformado* y aprovechar en reacciones posteriores cada especies separadamente. Dentro de estas líneas son muchos los casos posibles.

Hay *métodos químicos* que pueden separar distintas especies por su reactividad o no reactividad, e incluso por la reactividad relativa (distinta velocidad de reacción). Pero estos métodos sólo se suelen aplicar para separar de una mezcla los componentes que la acompañan en proporción no grande, como impurezas.

Así, por ejemplo, al separar el etileno de los gases de craqueo hay que quitarle las pequeñas cantidades (1%) de C_2H_2 que le acompañan —perjudiciales para obtener polietileno, por ejemplo— y esto suele hacerse por hidrogenación catalítica y selectiva de la fracción etilénica.

Tienen amplia aplicación los métodos de separación basados en *técnicas físicas*, que pueden clasificarse en:

a) *Sistemas L-V*, como son la *destilación* (normal, azeotrópica o extractiva), la *absorción* y la separación *criogénica* o condensación diferencial.
b) *Sistemas L-L*, cual es la *extracción con disolventes*.
c) *Sistemas L-S*, como son la *adsorción* y la *cristalización*.
d) *Sistemas S-V*, tales como la *hipersorción* (adsorción) y el llamado *tamizado molecular*.

El estudio fundamental de estos sistemas corresponde a un curso de operaciones básicas, por lo que no se abordará aquí.

De todos estos métodos físicos los más utilizados en petrolquímica son las tres variantes del *a*).

La figura 13.8 es un esquema de separación de gases parafínicos por destilación. La figura 13.9 representa una instalación para el enriquecimiento en olefinas de un gas de craqueo, por absorción-desorción de la fracción olefínica mediante un líquido absorbente aromático —mezcla de benceno y tolueno—. La fracción olefínica se aísla así del CH_4 y del H_2 se separa "criogénicamente" (véase Fig. 13.10).

El aislamiento del C_2H_2, del CO, H_2, etc., para su aprovechamiento posterior es también un ejemplo de la utilidad de la absorción-desorción. Hay varios absorbentes selectivos del acetileno; los de mayor selectividad que hoy se conocen son la dimetilformamida, $H-CO-N(CH_3)_2$, y la hexametilfosfoamida $O=P-(N(CH_3)_2)_3$.

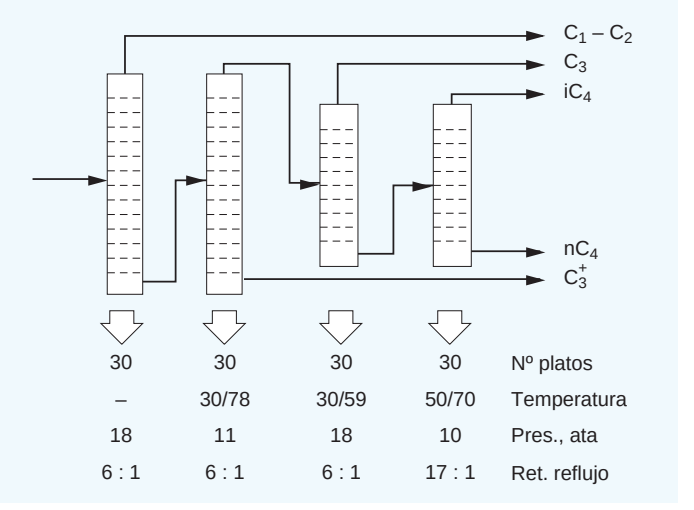


Figura 13.8 Separación de parafinas gaseosas por destilación a presión.

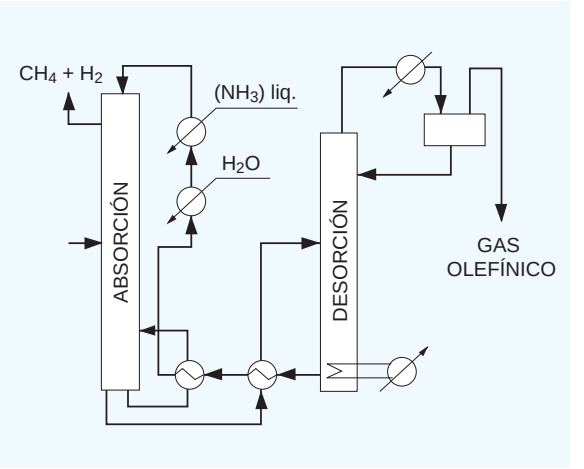


Figura 13.9 Separación de olefinas (C_2, C_3, C_4) de craqueo.

La figura 13.10 es un esquema de la forma de separar el H_2 de las mezclas del mismo con hidrocarburos ligeros, como el CH_4. Estas mezclas son muy abundantes en las refinerías, pues proceden de procesos tan corrientes como son: reformado catalítico de fracciones nafténicas para obtener aromáticos, craqueo de naftas para etileno, deshidrogenaciones como la del etilbenceno a estireno o de butanos a butadieno, craqueo catalítico a gasolina, etc. De estos gases el H_2 se separa por su mucha volatilidad sin necesidad de columnas, con riqueza del 95% aproximadamente, en volumen.

El gas, a 35 atm se enfría en la etapa I (figura) por los gases que salen del proceso; se forma una mezcla líquido gas que se pasa por el ciclón A_1, yendo el gas —enriquecido en H_2— a la etapa II, y expansionándose el líquido (CH_4) a través de la válvula V_1 para obtener frío por efecto Joule-Thomson. El gas que va a la etapa II sufre igual tratamiento, y lo mismo el que llega a la etrapa III. Podría trabajarse en una etapa, pero los rendimientos de energía son lógicamente superiores multiplicando el número de etapas, aunque la inmovilización de capital es mayor; el número óptimo de etapas lo determinan, pues, los costes de la energía y de la instalación. Ello en el supuesto de la necesidad de recomprimir los gases del ciclo. El gas a tratar ha de librarse previamente de impurezas condensables, corrosivas o peligrosas, como HC superiores, C_2H_2, H_2O, CO_2 y SH_2.

El H_2 separado tiene aplicación para fertilizantes (NH_3), hidrogenaciones, desulfuraciones ("hidrodesulfuración", ya tratada en este capítulo), etc. El CH_4, coproducto, se puede transformar también en H_2 (véase apartado 13.3.2.2.), si las necesidades lo aconsejan.

13.4 APROVECHAMIENTO DE LOS PRODUCTOS INTERMEDIOS PETROLQUÍMICOS

No cabe aquí sino un estudio muy somero de una materia tan extensa. Se desarrollará en cuatro secciones, a saber:

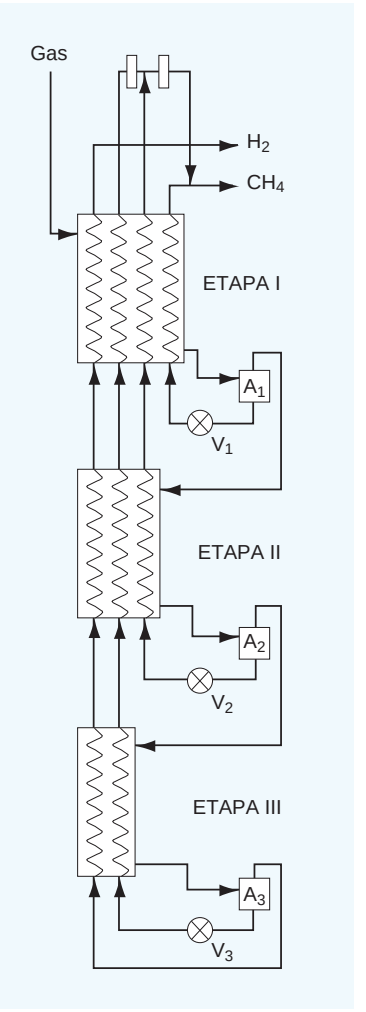


Figura 13.10 Separación "criogénica" del H_2 del gas de craqueo.

1. Aprovechamiento de las *parafinas* gaseosas, líquidas y sólidas ("cera").
2. Aprovechamiento de las *olefinas* y *diolefinas*.
3. Aprovechamiento del *acetileno*.
4. Aprovechamiento de los *aromáticos*[1].

La necesaria brevedad obliga a desarrollar estas secciones en forma esquemática, preferentemente, y recogiendo sólo las direcciones de trabajo más importantes.

[1] Los aromáticos se citan también en el capítulo 14 como derivados del alquitrán de hulla, a los que en principio son aplicables las direcciones de síntesis que aquí se esbozan.

13.4.1 Aprovechamiento de las parafinas

Las parafinas *gaseosas* separadas conducen entre otros productos a[1]

Metano:	*Negro de humo*	Cauchos, tintas.
	Ácido cianhídrico	Nitrilo acrílico, cianuros.
	Sulfuro de carbono	Disolvente, seda artificial (rayón).
	Derivados clorados y fluorados	Disolventes, síntesis, "teflón".
	Nitrometano	Propergol.
	Gas de síntesis	
	Etileno, etc.	
	Acetileno	
Etano:	Cloruro de etilo	Antidetonantes.
	Etileno, etc.	
Propano:	Formaldehído	Plásticos, síntesis.
	Acetaldehído	Acético, síntesis.
	Propileno.	
	Etileno, etc.	
Butano:	Ácido acético (oxidación directa en fase líquida, método Celanese)	Sintesis.
	Buteno, etc.	
	Butadieno.	
Conjunto:	*Olefinas.*	
	Gas de síntesis (Cap. 14)	Hidrógeno, amoníaco, nítrico.
		Metanol.
		Gasolinas.
		Gas de ciudad.

Las parafinas *líquidas* (naftas ligeras, medias y pesadas, gasóleos, etc.) se utilizan en petrolquímica para craqueo, para preparar gas de síntesis, para negro de humo (las aromáticas), para obtener ácidos grasos, por oxidación.

Dentro de las parafinas líquidas, la fracción ciclohexano es importante por su facilidad de transformación a ciclohexanona y, finalmente, a ácido adípico —para nylon— por varios caminos. Uno de ellos pasa por la caprolactama, de la que hoy se intenta también partir para sintetizar industrialmente lisina, aminoácido fundamental.

Las parafinas *sólidas* (ceras):

– Para craqueo.....Olefinas alto peso molecular.
– Síntesis Friedel-Craft.....Detergentes, lubricantes.
– Cloración.....Síntesis alcoholes.
– Oxidación.....Ácidos grasos.

[1] En *cursiva* las aplicaciones más importantes.

13.4.2 Aprovechamiento de las olefinas

Las olefinas constituyen la mayor producción petrolquímica mundial.

Aunque no tienen aplicación directa, son cabeza de línea de fabricación de numerosos productos que se emplean en todos los sectores industriales.

Las olefinas son el producto básico por excelencia de la IP. Su transformación en productos intermedios y finales, plásticos, resinas, fibras, elastómeros, disolventes, detergentes, plastificantes, anticongelantes, así como el creciente interés de estos intermedios en la industria de síntesis orgánica de alto valor añadido, actualmente denominada "Química fina".

Seguidamente se pasa revista a los procesos de reacción más destacados.

1. Polimerización. El C_3H_6 presenta aspectos especiales en la polimerización, derivados del hecho de su asimetría molecular —que no se da en el etileno—. Si la polimerización del propileno —y de todos los asimétricos— se efectúa con catalizadores estereoespecíficos, como los que ha puesto a punto el profesor NATTA, del Instituto de Química Industrial de Milán, la unidad monómera adopta la configuración estérica impuesta por el complejo catalítico y por los efectos polarizantes inducidos por éste[1], y entonces el polímero se dice que es *isotáctico* porque todas sus unidades tienen igual configuración[2]. Esta regularidad permite un acoplamiento de las cadenas poliméricas por la que aparece la "cristalinidad", en virtud de la cual las acciones mutuas intermoleculares se intensifican por efecto de la energía reticular. El resultado es una resistencia acentuada en el sentido del eje molecular que hace a estos polímeros aptos para la aplicación más noble que pueden tener, que es como *fibra textil*, y tanto más cuanto que en este caso la materia prima es de bajo coste y buena disponibilidad. Como, además, su densidad es de 0,90, resulta que con el mismo peso de producto se obtiene un 65% más de tejido que con una fibra celulósica (d = 1,5).

> El descubrimiento de NATTA se aplica a otros muchos polímeros de unidades asimétricas.
>
> El problema del polipropileno como materia textil fue el de su tinción, pues no es tintable con los colorantes usuales para la lana, la seda o el algodón. La dificultad se ha resuelto de varias maneras: mezclando pigmentos en la masa fundida que se va a hilar; desarrollando nuevos colorantes, como los de romantreno; injertando moléculas con grupos cromófilos; y copolimerizando con monómeros tintables, miscibles con el propileno fundido.

Otra interesante aplicación del propileno es copolimerizarlo con etileno para obtener polímeros de buena calidad como *elastómeros*. Par esta finalidad ha habido que resolver el problema de la vulcanización.

> El fundamento y finalidad de la vulcanización o elasticización se estudiará en el capítulo 18. En esencia, consiste en crear unas pocas uniones principales intermacromoleculares que, en el caucho, por ejemplo, son fáciles por la existencia de un doble enlace en cada molécula de isopreno polimerizada. En el caso de los copolímeros C_2C_3 se ha logrado de dos modos: por cloración suave y deshidrocloración; y añadiendo al polimerizar pequeñas cantidades —1 a 3%— de una diolefina capaz de entrar en el proceso y dejar el doble enlace necesario. Es de notar que si esta diolefina no es diénica, el doble enlace subsistente queda en el apéndice de la cadena principal, con lo que la cadena polímera es más resitente

[1] El catalizador es tricloruro de titanio violeta y un halogenuro de alcohilaluminio.

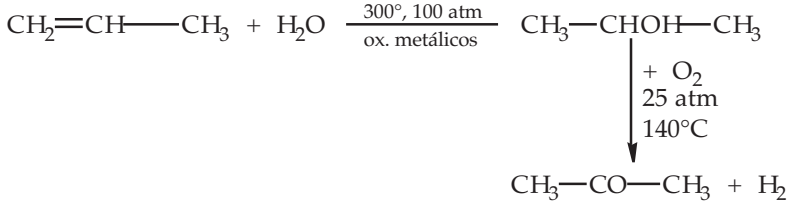
[2] Si hay variaciones, pero regulares, los polímeros son *sindiotácticos*. Si no hay regularidad, *atácticos*.

a la oxidación y, por ello, el envejecimiento del caucho obtenido. El puente intermacromolecular se obtiene calentando con azufre o con cloruro de azufre (vulcanización) que liga dos macromoléculas a través de sus correspondientes dobles enlaces.

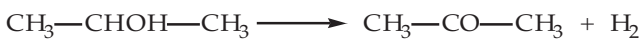
2. Hidratación. En general se efectúa de dos maneras: Por vía no catalítica, por reacción con SO_4H_2, o con óxidos metálicos catalizadores, en fase vapor. Conduce a los alcoholes correspondientes, etano, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, etc. Son todos ellos productos de gran importancia como disolventes, esterificantes y agentes de síntesis.

El etanol da, por oxidación catalítica, etanal, del que se obtiene acético —ácido o anhídrido— por oxidación posterior.

En el caso particular del propileno, su derivado más importante es el alcohol isopropílico que se emplea mucho como disolvente y esterificante y presenta derivaciones de síntesis importantísimas como:



reacción de oxidación exotérmica que obliga a la refrigeración del catalizador (Ag, Cu). También se llega a la acetona por deshidrogenación simple del isopropanol, mediante reacción endotérmica catalizada con ZnO a 380 °C:

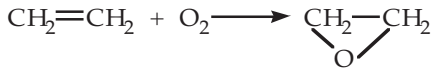


Entre otros derivados importantes de la acetona está el metacrilato de metilo (vía cianhidrina) y el bisfenol A (véase punto 8: Alcohilación al núcleo).

3. Oxidación. El etileno se puede oxidar en fase líquida (catalizador $Cl_2Cu + Cl_2Pd$ en disolución) a etanal:

que tiene múltiples aplicaciones entre las que destaca la obtención de ácido acético por oxidación subsiguiente.

La oxidación del C_2H_4 con Ag como catalizador da óxido de etileno, en reacción muy exotérmica:



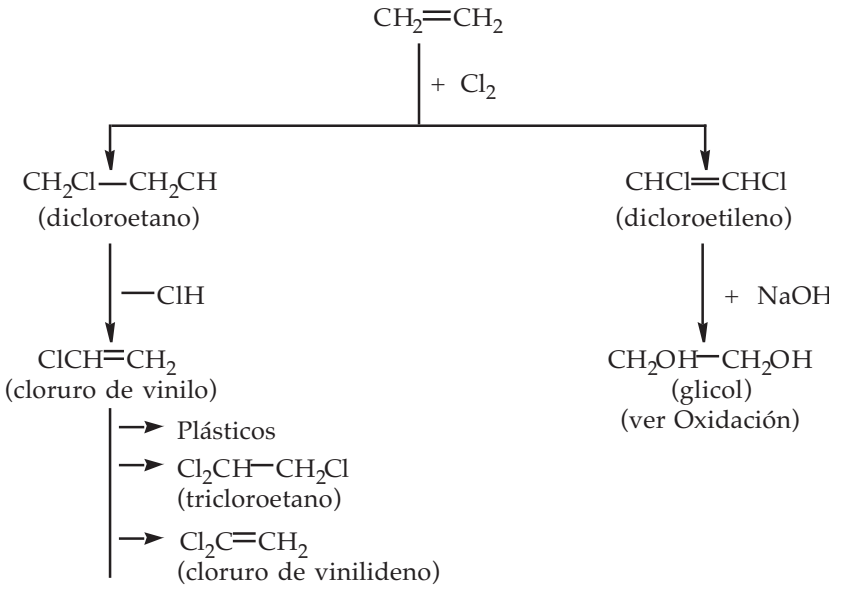
El óxido de etileno es un interesante intermedio del que se obtienen:

- Con NH_3: Etanolaminas, $NH_2 \cdot CH_2—CH_2OH$ (mono).
- Con H_2O: Glicol etilénico, $CH_2OH—CH_2OH$, y de éste, poliglicol por policondensación.

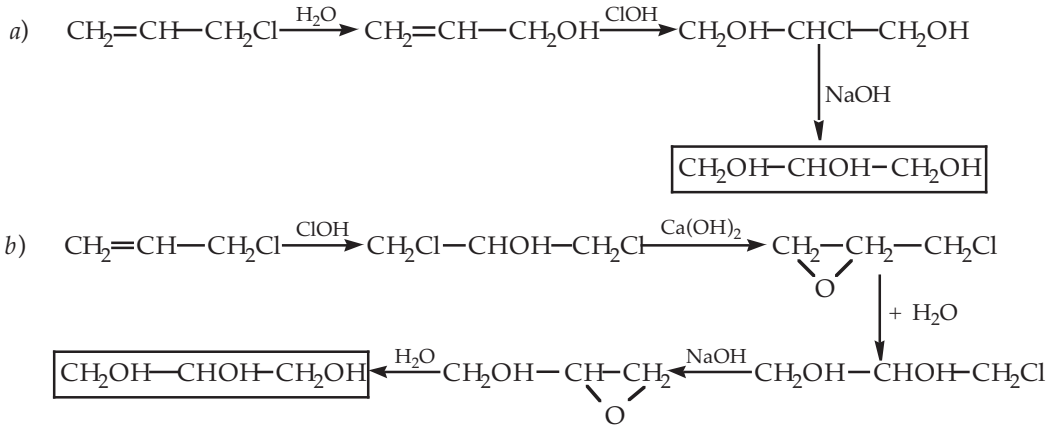
- Con ácidos: Ésteres glicólicos.
- Con CNH: Nitrilo acrilico, $CH_2{=}CHCN$.

La oxidación del propileno (350 °C, CuO) da propenal (acroleína), que por hidrogenación puede dar alcohol alílico y acetona. A su vez, del alcohol alílico se llega a la glicerina (ver luego: cloración). También de la acroleína, por amoniación, se obtiene directamente el nitrilo acrílico (fibras, cauchos).

4. Cloración. La cloración del C_2H_4 conduce a la serie de derivados:



La cloración del propeno da $CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$, del que se obtiene glicerina por dos caminos:



La glicerina es importante para cosméticos, explosivos, aditivo de tabacos elaborados, ésteres. La producción derivada de las grasas y de fermentación es insuficiente y dependiente.

5. Clorhidrinación. Tanto el etileno como el propileno dan las correspondientes clorhidrinas con ClOH. Por deshidrocloración con cal se obtienen, respectivamente, los óxidos de etileno y de propileno. Al óxido de etileno ya se ha hecho mención al tratar la oxidación, que es el procedimiento preferido para obtenerle actualmente. El de propileno —que no se obtiene por oxidación directa, por bajo rendimiento— se hidrata para dar glicol propilénico que, contrariamente al óxido de etileno, no es tóxico. El glicol propilénico se utiliza en las resinas poliéster y en las epoxi. El óxido de propileno se emplea también para obtener ésteres y propanolaminas.

6. Amoniación. La amoniación del propileno ($NH_3 + O_2$, 5 °C, catalizador) da directamente nitrilo acrílico.

7. *Adición de ácidos*. Es importante la adición de ClH al etileno, que da inmediatamente ClC_2H_5 con muy buen rendimiento. El cloruro de etilo es producto de interés para preparar acetilcelulosas (emulgentes, espesantes), y plomotetraetilo por tratamiento con aleación Pb—Na[1].

8. Alcohilación al núcleo. El etileno, en presencia de PO_4H_3, se fija al benceno dando etilbenceno. Este da estireno (cauchos, copolímeros) por deshidrogenación catalítica.

En análogas condiciones, el propileno da cumeno (Fig. 13.11) a partir del cual se obtienen con buen rendimiento dos productos de gran interés, fenol y acetona, simultáneamente:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow \underset{\text{(cumeno)}}{C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2} \xrightarrow{\text{aire}} \underset{\text{(hidroperóxido)}}{C_6H_5 \cdot COOH\,(CH_3)_2}$$

$$C_6H_5OH + CH_3{-}CO{-}CH_3 \longleftarrow \text{calor}$$

Con 2 moles de fenol y 1 de acetona se obtiene "bisfenol":

$$OH \cdot C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4 \cdot OH$$

que se policondensa con epiclorhidrina y da las conocidas "epoxi" de interés en la industria de barnices. Las resinas "policarbonato" pueden considerarse como poliésteres del CO_3H_2 y el bisfenol. Por su parte, el fenol es materia de partida para múltiples aplicaciones: medicamentos, explosivos —ácido pícrico—, colorantes, perfumes, fibras tipo nylon —vía caprolactama—, etc.

9. Reacciones "oxo" (hidroformilación). (Se estudian en capítulo 14.)

[1] La adición de ácido y oxidación se emplea actualmente para la obtención de acetato de vinilo:

$$AcH + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{O_2} Ac{-}CH{-}CH_2 + H_2O$$

por ser mucho más barata en materias primas que la reacción entre el AcH y el acetileno.

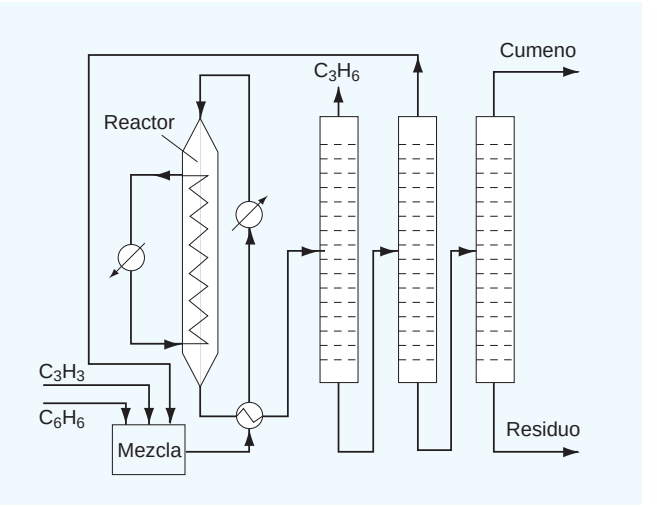


Figura 13.11 Obtención de cumeno a partir de gases C_3 (propano + propeno) y benceno.

13.4.2.1 La fracción de olefinas C_4

Por lo que se refiere a las *olefinas* C_4, la IP parte de las obtenidas conjuntamente con las C_2 y C_3 en los craqueos de refinería o especial. La fracción C_4 contienen butano e isobutano acompañados de olefinas C_4 en cantidades y tipos variables según la técnica de craqueo seguida: buteno-1, butenos-2, isobuteno y butadieno. El craqueo térmico favorece la presencia de butenos-2 —un 38% del total— en la fracción C_4, de la que otro 50% son HC saturados, mientras que el proceso al vapor y baja presión permite llegar a un 35% de butadieno y otro tanto de isobuteno —que son los dos C_4 más interesantes— con no más de 2% de C_4 saturados.

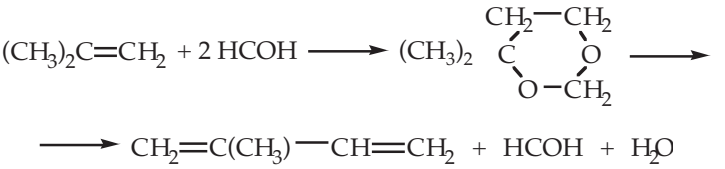
Separada la parte saturada de la no saturada, la saturada se consume en grandes cantidades como componente de mezcla de las gasolinas, para regular su volatilidad, y como combustible doméstico (LPG). También se le isomeriza para pasar el butano a isobutano (más antidetonante, pero más volátil) o se deshidrogena a butenos o butadieno. El butano-*n* se oxida en fase líquida para dar ácido acético; oxidado en fase vapor da metanol, metanal y etanal. El isobutano, por su parte, también se deshidrogena a isobuteno o se alcohila con olefinas ligeras para obtener gasolinas de calidad.

De los butenos 1 *y* 2 se obtienen alcoholes disolventes, por hidratación; la deshidrogenación del $CH_3—CHOH—CH_2—CH_3$ produce el también importante disolvente metiletilcetona. Son de mencionar también los ésteres acéticos de estos alcoholes. Con catalizador Ziegler, el buteno-1 da octeno-1, que por isomerización ciclante y deshidrogenación produce orto y paraxileno; este último es base de partida para preparar ácido tereftálico que es base de las fibras terilénicas. Por oxidación del buteno se obtiene anhídrido maleico.

El isobuteno, por polimerización o alcohilación, da fracciones octílicas para gasolinas de calidad. Alcohilando el fenol y el cresol con estos productos se obtienen octilfenoles y octilcresoles, que condensados con óxido de etileno dan detergentes no iónicos, tipo Lissapol.

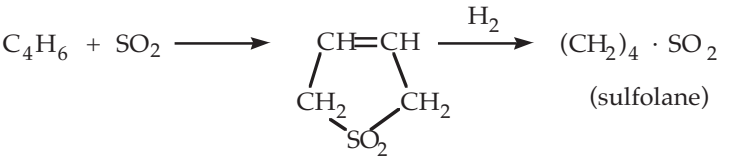
Son importantes también los poliisobutilenos de alto peso molecular, empleados para cauchos y para barnices y plásticos, en mezcla con cera-parafina o polietileno. También se usan como aditivos para mejorar el índice de viscosidad de los lubrificantes.

Partiendo del isobuteno, el IFP ha propuesto la síntesis del isopreno —el caucho natural es el poliisopreno 1-4 *cis*— condensándolo con dos moles de formaldehído:



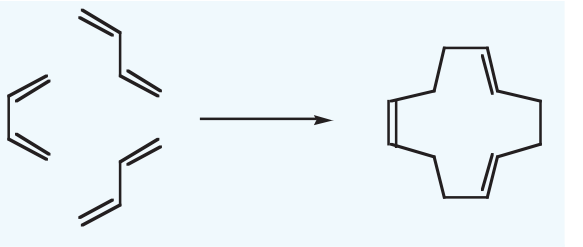
El butadieno es el más importante componente de la fracción C_4, porque copolimerizado con estireno o con nitrilo acrílico es la base de los cauchos artificiales más utilizados (véase Cap. 18). Otras aplicaciones destacadas del butadieno son:

– Su reacción con SO_2 y posterior hidrogenación para dar el importante disolvente "sulfolane":

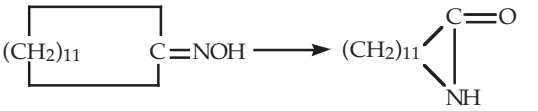


– La obtención de hexametileno-diamina, materia prima para las poliamidas textiles nylon 6,6 y 6,10[1].
– La trimerización trans-trans-cis para dar ciclododecatrieno (WILKE), con catalizadores Ziegler:

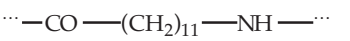
[1] Los nilones son poliamidas. Los números que los distinguen representan los átomos de carbono de la diamina y el diácido originarios. Así, la poliamida 6,6 es el producto de la condensación de la hexametildiamina con el ácido adípico; la 6,10 se obtiene a partir de la hexametildiamina y el ácido sebácico. La poliamida 6 ("perlon") procede de la policondensación de la caprolactama: $\cdots\!-\!NH\!-\!(CH_2)_5\!-\!CO\!-\!\cdots$ También se fabrica la poliamida 11 que se obtiene a partir del aceite de ricino (véase Cap. 19).



Aparte su interés científico, este hidrocarburo se hidrogena con facilidad y se oxida luego con aire para dar ciclododecanona, de la que se obtiene la oxima correspondiente con $NH_2 \cdot OH$. La oxima sufre la transposición de Beckmann, con SO_4H_2 y produce la laurinlactama:



la cual se polimeriza para dar "poliamida-12":



La fracción C_5 existe en menor proporción. De ella, el producto más interesante es el isopreno, que se emplea como homopolímero o copolímero para cauchos (véase Cap. 15), pero está presente en muy pequeña proporción. La deshidrogenación catalítica de otros componentes de esta fracción, como son el isopentano y los isoamilenos, 2-metilbuteno-1 y 2-metilbuteno-2 permiten llegar al isopreno.

13.4.3 Aprovechamiento del acetileno

Por su insaturación y la movilidad de sus H el acetileno es un compuesto muy reactivo. Sin embargo, hasta la segunda guerra mundial, las más importantes reacciones industriales del acetileno —que no se obtenía del petróleo sino del C_2Ca— fueron las siguientes, que no necesitan el concurso de la presión:

1. *Cloración*, que conduce a derivados clorados (disolventes, síntesis).
2. *Hidratación* catalítica, que produce acetaldehído, y de éste ácido acético; o, por otro lado, la serie aldol-butadieno-cauchos (Buna y neopreno).
3. *Adición* de ClH, ácido acético o CNH, que dan, repectivamente, cloruro de vinilo, acetato de vinilo o nitrilo acrílico (plásticos y fibras).
4. *Dimerización* para dar vinilacetileno y luego butadieno (cauchos).

Aparte de esto, el C_2H_2 tenía y tiene aplicación en soldadura, prepraración de acetiluros metálicos y obtención de negro de humo (por su baja proporción H/C).

A partir de 1940, después de vencer los peligros de explosión del C_2H_2 al comprimirlo en caliente por encima de 1,5 atm, el doctor REPPE y sus colaboradores de la I.G. Farbenindustrie lograron abrir un nuevo campo de aplicaciones químicas del C_2H_2 según cuatro nuevas direcciones de trabajo que precisan presiones de 15 a 30 atmósferas, y sólo en pocos casos hay que llegar a las 200 atm:

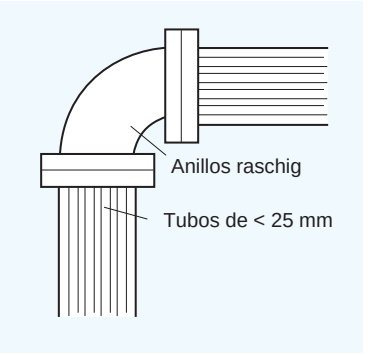


Figura 13.12 Relleno de tuberías conductoras de acetileno, para evitar la propagación de las explosiones.

5. *Vinilación* (reacciones con formación del grupo vinilo).
6. *Etinilación* (reacciones con conservación del triple enlace).
7. *Carbonilación* (reacciones con CO).
8. *Ciclopolimerización* (polimerización a cicloolefinas).

Estas nuevas direcciones de síntesis y la apertura de disponibilidades que supone la obtención petrolquímica del acetileno han provocado una importante expansión de las industrias de las que es base. Pese a la competencia entre acetileno y las olefinas, su producción no ha disminuido en los últimos años, y continúa teniendo un importante papel en la IP.

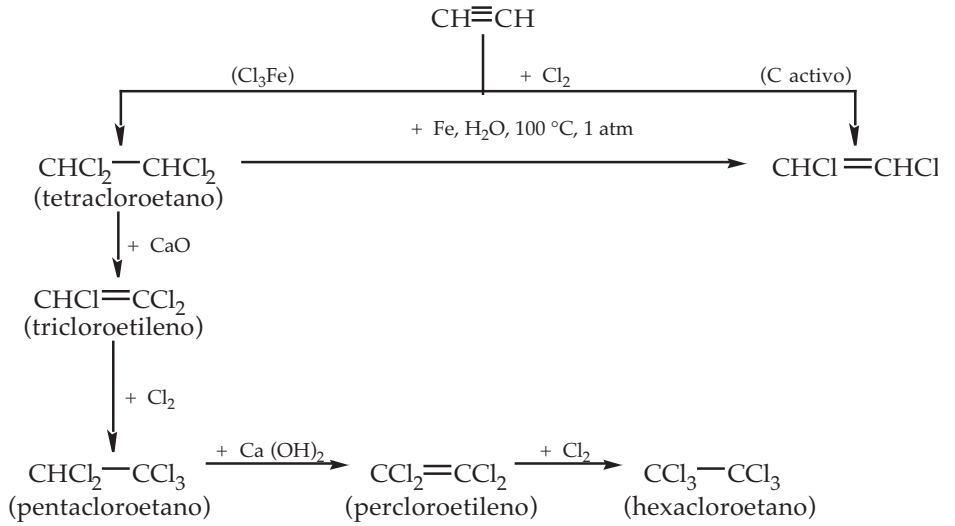
En la década de los años treinta a cuarenta, simultáneamente a los trabajos del doctor REPPE inició la I.G. Farbenindustrie el estudio sistemático de la explosividad del C_2H_2. Se vio que hay dos tipos de explosión: la propiamente dicha y la detonación. La primera no es peligrosa, pues es relativamente lenta y conduce a presiones finales unas 10 veces superiores a la inicial. La segunda es grave, por la rapidez con que actúa y porque las presiones finales son 100 ó más veces superiores a las de partida.

Se vio también que la causa de la descomposición violenta del gas es la existencia de focos de ignición —recalentamiento de las paredes de los recipientes o tuberías, zonas muy reactivas del catalizador, arrastre por los gases de partículas metálicas de la instalación, etc.—. El proceso violento se favorece cuando los recipientes o tuberías son de gran diámetro o longitud, y se dificulta la descomposición explosiva si el C_2H_2 se diluye con gases inertes —N_2, CH_4, etc.— o vapor de agua. Ciertas impurezas también son perjudiciales.

Prácticamente, las instalaciones se proyectan con espesores capaces de resistir una presión de seguridad unas 12 veces superior a la de trabajo, el acabado superficial interior de la instalación es muy perfecto —para evitar la presencia de partículas arrancadas—, los gases se diluyen convenientemente con diluyentes apropiados, se neutralizan las posibilidades de recalentamientos locales y los espacios vacíos de las tuberías, columnas, autoclaves, etc., se rellenan con anillos raschig de gran conductividad y alto calor específico —las tuberías se rellenan coaxilmente de tubos de diámetro menor de 1''— para cortar las ondas de explosión incipientes (Fig. 13.12).

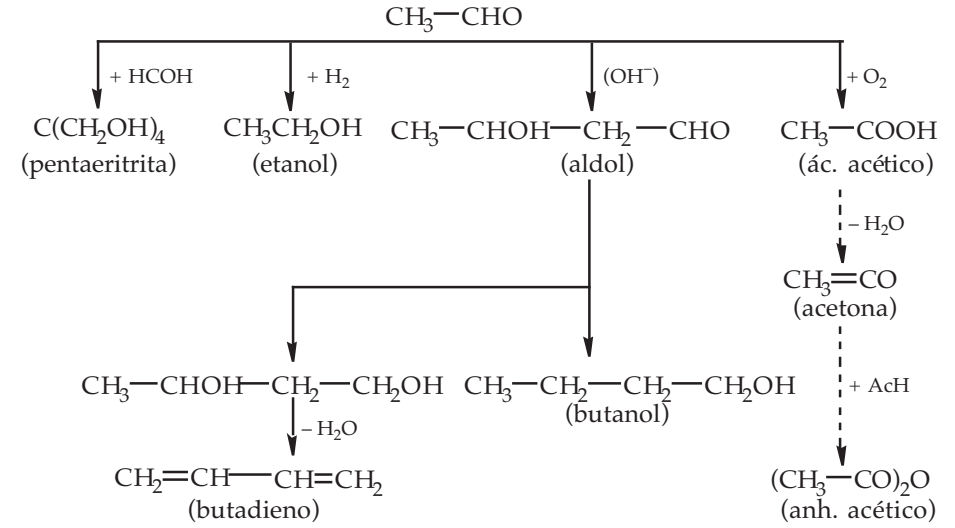
A continuación se comenta brevemente las ocho direcciones de síntesis antes enumeradas.

1. *Cloración*.



Estos productos son importantes disolventes y agentes de síntesis.

2. *Hidratación*. Se practica borboteando el gas por disoluciones ácidas de sulfato de mercurio. Se pueden adicionar 1, 1,5 ó 2 moles de agua, pero sólo la primera adición se practica industrialmente para obtener acetaldehído, del que derivan importantes productos:



3. *Adición*. Se destaca el interés industrial de los productos de adición de ClH, CNH, AcH y FH, basado en sus grupos vinílicos que los hacen capaces para la polimerización (fibras, plásticos, elastómeros, etc.).

4. *Dimerización*. El producto inmediato es el vinilacetileno, $CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$, que se puede trabajar en dos formas:

a) Por hidrogenación da butadieno (cauchos) y
b) por adición de ClH se obtiene $CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2$, monómero del elastómero llamado "neopreno".

5. *Vinilación*. Para la vinilación, el C_2H_2 reacciona catalíticamente con compuestos orgánicos que tienen H activo unido a un heteroátomo —grupo hidroxi, mercapto, imino, amido, amino, carboxil—. Ejemplo:

$$R \cdot OH + C_2H_2 \longrightarrow R \cdot O{-}CH{=}CH_2$$

los grupos vinílicos son susceptibles de polimerización —amorfa o estéreo— de ahí el interés de la vinilación en el campo de la Química industrial de los altos polímeros y como intermedio para síntesis variadísimas: Por esta vía, dicho sea a modo de ejemplo, se obtiene la vinilpirrolidona, cuyas dispersiones acuosas de polímero bajo se utilizan en sustitución del plasma sanguíneo ("peristón").

6. *Etinilación*. Se respeta el triple enlace y la reactividad corre a cargo de la movilidad de los H metínicos. Ejemplo destacado es la adición de 2 moléculas de HCOH —a 6 atm, 100 °C y acetiluro de Cu como catalizador— para dar butindiol (Fig. 13.13), producto de destacadas aplicaciones:

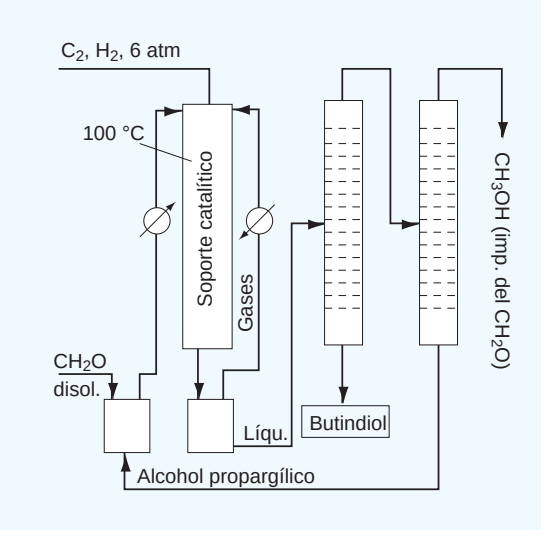
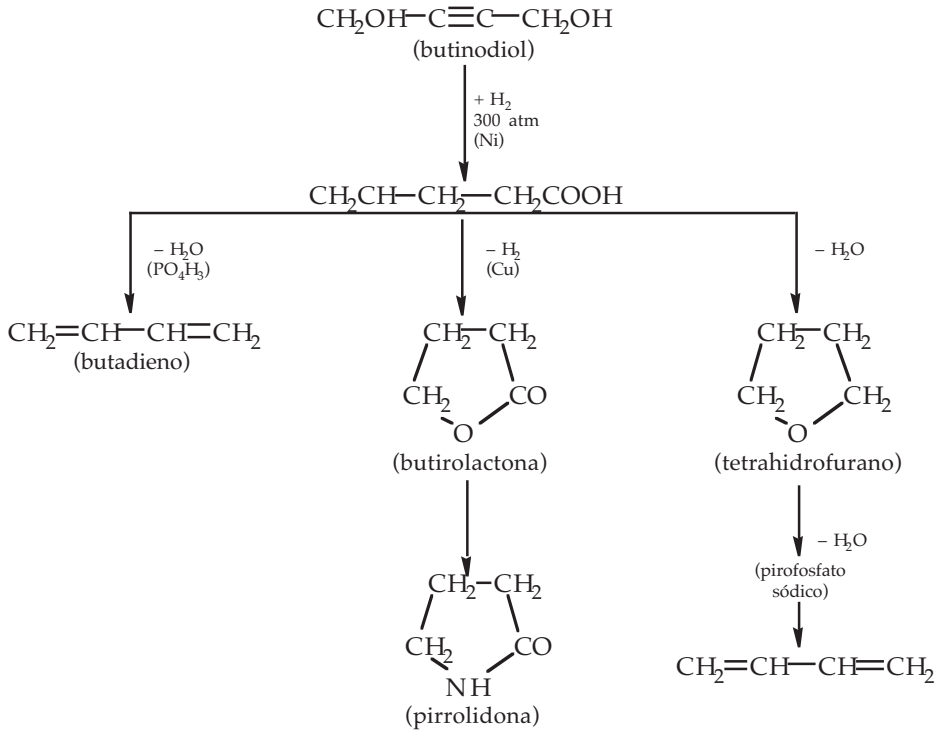
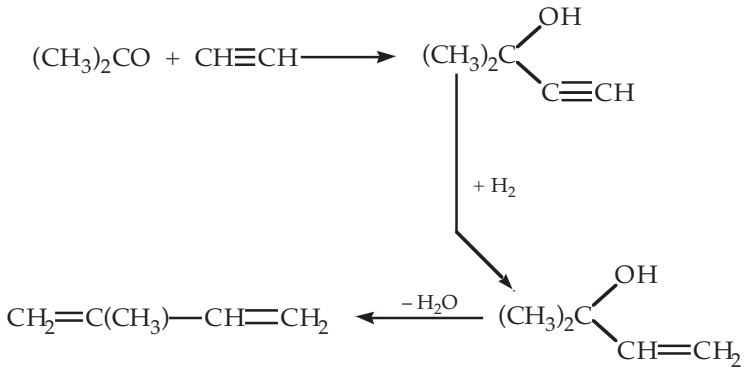


Figura 13.13 Síntesis de butindiol, método de Ludwigshafen.



El tetrahidrofurano es un buen disolvente y entre otras aplicaciones como materia prima destaca la obtención del ácido adípico —vía reacción oxo— y la de hexametildiamina (apertura del anillo con ClH, dinitrilación del derivado dihalogenado, con CNNa, e hidrogenación del dinitrilo). La policondensación del ácido adípico y la hexametilendiamina conduce al nylon 6,6.

Otro ejemplo de etinilación, de interés actual, es la síntesis del isopreno, según el ENI, a partir de acetona:



7. *Carbonilación*. Es la reacción del acetileno con CO, de una parte, y H_2O, alcoholes, aminas, mercaptanos, etc. En el caso del agua:

$$CH{\equiv}CH + CO + H_2O \xrightarrow{Ni^{2+}} CH_2{=}CH{-}COOH$$
(ácido acrílico)

Con los alcoholes se obtienen ésteres acrílicos; con las aminas, amidas; con los mercaptanos, tioésteres, etc.

Los mismos reactantes de la ecuación anterior, con diseño catalizador —dicobaltooctocarbonilo— y con mayor proporción de CO y H_2O conducen al ácido succínico:

$$CH{\equiv}CH + 2\,CO + 2\,H_2O \xrightarrow{Co} COOH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

8. *Ciclopolimerización*. Con compuestos salinos de Ni como catalizadores se obtienen ciclopoliolefinas, principalmente de ocho eslabones, ciclooctotetraeno, de interés industrial aún escaso.

13.4.4 Aprovechamiento de los aromáticos

Los hidrocarburos *B*, *T* y *X* son importantes disolventes, en cuyo empleo se consumen grandes cantidades. El conjunto de aromáticos se extrae con disolventes del producto resultante de la aromatización. Después, el extracto aromático se fracciona por rectificación, destilando *B*, *T* y *X* y quedando un residuo del que a veces se recuperan las metilnaftalinas para convertirlas en naftalina.

Del benceno, las reacciones de aprovechamiento industrial más notables son:

La alcohilación con etileno para dar etilbenceno, que por deshidrogenación conduce al estireno (vinilbenceno) copolímero de butadieno para la obtención de cauchos sintéticos, entre otras aplicaciones debidas a su capacidad de polimerización. Ya se ha citado la alcohilación con propileno a cumeno.

La alcohilación con olefinas largas —con el tetrámero del propileno, por ejemplo— conduce a productos que son materia prima para detergentes, como ya se ha dicho.

Por oxidación catalítica (V_2O_5) produce anhídrido maleico.

La introducción del grupo OH en el benceno, para obtener fenol, se realiza por varios procedimientos: por sulfonación-fusión alcalina, por cloración a $Cl{-}C_6H_5$ y descloración con NaOH, o por la vía cumeno.

El tolueno tiene como principales aplicaciones: gasolina de mezcla, disolvente y explosivos (TNT). Modernamente parece haberse resuelto su conversión a fenol (Dow-California Research Corp.) a través de los siguientes procesos catalíticos:

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + O_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot COOH + H_2O$$
$$C_6H_5 \cdot COOH + O_2 \longrightarrow C_6H_5{-}COO{-}C_6H_5 + CO_2 + H_2O$$
$$(C_6H_5)_2COO + H_2O \longrightarrow C_6H_5 \cdot OH + C_6H_5 \cdot COOH \text{ (al ciclo)}$$

El ácido benzoico puede volver al ciclo, pero puede destinarse a hidrogenación para dar el ácido hexahidrobenzoico, que pierde CO_2 por la acción del ácido nitrosilsulfúrico (“nitrosa”) y se obtiene caprolactama, materia prima para fibras “perlon”.

Es el método de SNIA-Viscosa, que se dice es más barato que el clásico —fenol e hidroxilamina— para obtener la caprolactama.

Los xilenos se utilizan mucho para obtener ácidos dibásicos, por oxidación catalítica de sus grupos metilo. Así se obtienen el anhídrido ftálico (orto), y los ácidos isoftálico (meta) y tereftálico (para). De los tres se obtienen ésteres valiosos. El ácido tereftálico policondensa con glicol para dar polímeros terilénicos, textiles. En ocasiones, los xilenos y el tolueno se desmetilan catalíticamente en presencia de H_2 para obtener benceno, que es de mayor demanda.

EJERCICIOS

1. La composición en volumen por ciento de un gas de craqueo de HC a acetileno es la siguiente (producto seco): $C_2H_2 = 8$, $CO_2 = 3{,}5$, $CO = 26$, $CH_4 = 5$, $H_2 = 56$, polietilenos y otros = 1,4. ¿De qué método procede?

2. Una nafta cualquiera (límites de ebullición = 30-90 °C, peso molecular = 80) se craquea a una presión de 3,5 atm. ¿Cuál es la presión parcial de la nafta en las condiciones de trabajo, si la alimentación se mezcla con igual peso de vapor de agua?

3. Un craqueo petrolquímico a olefinas parte de una nafta con 14,3 % de H y 87,7 % de C. Experimentalmente se ha determinado que entre el rendimiento en gases (n) y la fórmula empírica global de éstos (CH_y) hay la correlación:

n	y (en CH_y)	n	y
0,40	2,4	0,60	3,0
0,50	2,7	0,70	3,5

¿Cuál es la máxima conversión a gases posible sin que aparezaca coque?

4. ¿Es probable la aparición de coque al craquear una nafta de peso molecular medio = 100, cuando los gases obtenidos tienen esta composición porcentual: 15 H_2, 28 CH_4, 31 C_2H_4, 5 C_2H_6, 13 C_3H_6, 1 C_3H_8, 2 C_4H_8, 1 C_4H_{10}?

5. Supuesto que la obtención de acetileno por el método Sachse se realice por combustión de CH_4 —prácticamente puro— con O_2 de 96 %. ¿Qué composición tendrán los gases de salida, deshidratados? ¿Qué exceso de CH_4 se acostumbra emplear en el método Sachse respecto al O_2 necesario para la combustión completa?

6. Se craquea etano a etileno, con adición de 0,6 toneladas de vapor de agua por tonelada de etileno. La temperatura de trabajo es de 827 °C, y la presión de 4,2 atm. Supuesto alcanzado el equilibrio, calcúlese:

a) El tanto por ciento de etano convertido.
b) La presión parcial máxima del etileno.

(*Nota*: A la temperatura de trabajo, la energía libre de formación del etano es 1110 cal mayor que la del etileno.)

7. Reúnanse en una relación todos los métodos citados en este capítulo para la obtención de fenol sintético, completando la información bibliográfica necesaria, y trácese el diagrama de flujo de uno de dichos métodos, a elección.

8. Trácese un esquema de las aplicaciones químicas más importantes del acetileno.

9. ¿Por qué es importante el etilbenceno? ¿Cómo se obtiene? Consultando la bibliografía, hágase un diagrama de flujo con balances de materia cerrados. Discútanse las causas que afectan al rendimiento en producto principal.

10. ¿Por qué puede aparecer negro de humo en el gas de síntesis, en particular cuando se emplean para su obtención fracciones pesadas de hidrocarburos? ¿Cuántos orígenes puede tener ese carbón? ¿Cómo se evita o aminora su presencia en el gas de síntesis?

11. La reacción entre el tolueno y etanol para dar etil tolueno tiene lugar en presencia de un catalizador y a una temperatura de 350 °C, según la reacción:

$$C_7H_8 + C_2H_5OH \dashrightarrow C_9H_{12} + H_2O$$

El proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo en el que se obtiene una conversión del 80% y al que se conecta un separador de donde se obtiene una corriente *C* con un 35% en volumen de H_2O y todo el etil-tolueno formado y otra corriente *F* que se desdobla en dos: una de purga *P* (para evitar que se acumule vapor

de agua en el sistema) y otra *R* que se recircula para unirla a la corriente de alimentación, introduciéndose ambas a un cambiador de calor para precalentar la mezcla a 150 °C, que es la temperatura de entrada al reactor.

La corriente A tiene un caudal de 150 kmol/h y contiene un 50% (en volumen) de etanol, y la relación entre las corrientes *C* y *P* es 3 : 1.

Calcular:

a) Caudales y composiciones de todas las corrientes.
b) Temperatura de la corriente de salida del reactor si se supone que éste se encuentra perfectamente aislado.

Datos:

Calores específicos medios: kcal/kmol · °C.

Tolueno (v): 38,69	Etanol (v): 24,12
Etiltolueno (v): 43,9	H_2O (v): 7,95

Entalpías de formación a 25 °C kcal/mol

Tolueno (v): 11,950	Etanol (v): – 52,23
Etiltolueno (v): – 0,20	H_2O (v): – 57,80

12. Una planta desea por deshidrogenación 5240 kg/h de una mezcla de hidrocarburos de la siguiente composición en peso: 5,73% de etano, 16,79% de propano y 77,48% de butano.

El etano permanece inalterado a lo largo del proceso, en tanto que el propano y el butano se deshidrogenan según las reacciones:

$$C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$$
$$C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_8 + H_2$$

siendo la conversión en el caso del propano del 10%.

A la salida del reactor se separan los gases (H_2 y etano) en tanto que la corriente líquida integrada por propano, butano, propeno y buteno se alimenta a una primera torre de fraccionamiento en la que se obtiene en cabeza propano y en cola una mezcla de los tres hidrocarburos restantes, cuya fracción molar en butano es 0,22. Dicha mezcla se fracciona en una segunda columna en la que se obtiene, por una parte propeno y buteno, que se separan como productos y, por otra, buteno, que se recircula totalmente al reactor de deshidrogenación. La producción de propeno más buteno es de 4130 kg/h.

Del propano separado en la primera columna se recoge una parte como producto, recirculándose el resto.

Determínese:

a) Caudal volumétrico de gases separado, medido en condiciones normales.
b) Porcentaje de propano que se recircula.
c) Conversión alcanzada en la deshidrogenación del butano.

13. En un quemador de metano tipo Sachse se alimenta metano prácticamente puro y oxígeno del 96%, ambos a 25 °C, obteniéndose un gas de la siguiente composición porcentual en volumen y sobre base seca:

C_2H_2: 8,32	CO: 23,40	CH_4: 7,28
CO_2: 3,64	H_2: 56,16	N_2: 1,20

Determinar:

a) La temperatura adiabática de los gases en la cámara de combustión.
b) Si las pérdidas de calor en el quemador son del 10%, ¿qué masa de agua, a 25 °C, por unidad de metano alimentado, ha de introducirse en la zona de enfriamiento para rebajar la temperatura de salida de los gases a 500 °C?
c) Relación metano/oxígeno en la alimentación.

Datos:	ΔH Formación kcal/mol	C_p medios kcal/kg · °C
CH_4	– 17,88	0,53
C_2H_2	– 54,13	0,71
CO_2	– 94,08	0,21
CO	– 26,41	0,25
H_2O	– 57,80	0,50
N_2	-	0,25
H_2	-	3,42

ΔH vaporización H_2O (100 °C) = 540 kcal/kg.

NOTAS: (1) Los calores de formación están referidos a los constituyentes en forma gaseosa.

(2) Supóngase que todo el agua abandona el quemador en forma de vapor y a 500 °C de temperatura.

14. En una instalación industrial se obtiene etanol por hidratación catalítica de etileno. La alimentación tiene la siguiente composición: 95% de etileno y 5% de metano, inyectándose vapor de agua a la entrada del reactor, que opera a la presión de 65 atm y 600 °C.

Los gases procedentes del reactor pasan a un condensador en el que se separa el etanol y el agua, en tanto que el resto se recirculan al reactor, si bien previamente se realiza una purga con el fin de evitar el aumento de la concentración de inertes en el sistema.

La relación molar entre el etileno y el agua a la entrada del reactor es de 1 : 6. Por otra parte, la cantidad de inertes máxima permisible en dicho punto es del 15% en volumen.

Calcúlese:

a) La cantidad de etileno que se pierde en la purga por mol de alimento fresco.
b) La relación de vapor de agua a etileno fresco alimentado.
c) La producción de etanol y su concentración.
d) El rendimiento del proceso en términos de conversión de etileno.

Datos: La constante de equilibrio de la reacción $C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$ viene dada por la siguiente expresión:

$$\log K_p = \frac{21,30}{T} - 6,25 \qquad (T \text{ en } °C) .$$

BIBLIOGRAFÍA

ALBRIGHT, L. F. *Pyrolisis: Theory and Industrial Practice*. New York, Academic Press, 1983.
FARATH, O. [y otros]. *Ethylene, Basic Chemicals Feedstock Material*. Michigan, Ann Arbor Science Pub., 1980
LLADÓ, J. Aspectos de la industria petrolquímica. Soc. de Estudios y Publicaciones, Madrid, 1962.
FRANCK, H. G. y STADELHOFER, J. W. *Industrial Aromatic Chemistry*. Berlin, Springer-Verlag, 1988. Trad. de la ed. original alemana de 1987.
HATH, L. F. Y MATAR, *s. From Hydrocarbons to Petrochem*icals. Houston TX, Gulf Pub. Co, 1981.
LEBEDEV, N. N. *Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis*. 2 vol. Moscú, Mir, 1984. Trad. al inglés de la ed. original de 1981.
LEPRINCE, P. *Les produits intermédiaires de la chimie des dérives du pétrole*. París, Technip, 1967.
LEPRINCE, P. *Procédes de petrochimie: charactéristiques techniques et économiques*. París, Technip, 1971.
McKETTA. *Petroleum Processing Handbook, New Y*ork, Marcel Dekker, 1992.
MILLER, S. A. *Acetylene, Its Properties, Manufacture and Uses*. 2 vol. New York, Academic Press, 1965-66.
MILLER, S. A. *Ethylene and its Industrial Derivati*ves. London, Ed. John Wiley, 1989.
SPITZ, P. H. *Petrochemicals: The Rise of an Industry*. New York, John Wiley &Sons, 1988.
SCHULZE, J. *C4-Hydrocarbons and Derivatives.* Berlin, Springer Verlag, 1989.
WADDAMS, A. *l. Chemicals from Petroleum*. 4ª ed . John Murray Ltd, 1978.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

14

EL CARBÓN, MATERIA PRIMA QUÍMICO INDUSTRIAL

Prof. Dr. FEDERICO LÓPEZ MATEOS

14.1 Introducción

14.2 Origen, constitución, identificación y clasificación del carbón

14.3 Aprovechamiento tecnológico del carbón

14.4 Pirogenación del carbón

14.5 Hidrogenación de la materia carbonosa

14.6 Gasificación

14.7 Combustión del carbón y medio ambiente

14.8 Porvenir del aprovechamiento del carbón

Ejercicios

Bibliografía

14.1 INTRODUCCIÓN

El carbón mineral y los minerales de hierro fueron los materiales básicos sobre los que se inició la Revolución Industrial (1760-1830). Desde entonces y hasta el final de la II Guerra Mundial (1939-1945) el carbón ha sido imprescindible en la producción de energía y en la fabricación de productos químicos. Ahora, su mercado ha quedado reducido a dos clientes: la industria siderúrgica y la generación de energía eléctrica en centrales térmicas y, además, ambas en retroceso por el fuerte impacto ambiental que genera la combustión del carbón.

En 1767, James Watt inventa y construye la máquina de vapor. Su introducción en todo tipo de industria y el desarrollo del ferrocarril elevaron la demanda, en cantidad y calidad, de los aceros que primero se obtuvieron reduciendo el mineral de hierro (Fe_2O_3) con carbón de madera, que luego se sustituyó por carbón "mineral"para evitar la pérdida de los bosques. Ni la madera ni el carbón son de utilidad al respecto; era preciso eliminar sus materias volátiles y dar rigidez a los productos, lo que se lograba con la pirogenación de la madera o del carbón, en ausencia de aire. Así se obtuvo el coque, a partir de una clase de carbones llamada *hulla*.

El coque —reductor y combustible— se obtiene pues, por pirogenación, calentando el carbón en recipientes cerrados hasta unos 1000°C. La hulla se descompone produciendo gases y líquidos —acuosos y aceitosos— que escapan de la retorta por su volatilidad, mientras que queda un sólido carbonoso, con gran desarrollo superficial, apto para la función siderúrgica.

Hasta 1795 en que Murdoch realizó los primeros ensayos utilizando gas como medio de alumbrado, la hullas fueron empleadas exclusivamente para la obtención del coque siderúrgico sin pensar en el aprovechamiento de las fracciones previamente destiladas —gas y alquitranes—.

Los inventos de Bunsen —el mechero— y Welsbach —la camisa incandescente— señalaron la máxima perfección en el alumbrado por gas, que fue cediendo en desarrollo a medida que se imponía el alumbrado eléctrico. La presencia de vapor de benceno —que arde con llama luminosa e intensa— era fundamental en el gas cuando éste se utilizaba como fuente de luz; posteriormente, el vapor de benceno se recogía en la fábrica y se aprovechaba por vía química junto a los productos líquidos aceitosos de destilación.

La fase destilada del carbón es doble: acuosa y aceitosa. La primera se dirigió a la fabricación de sulfato amónico, fertilizante con un contenido en nitrógeno de un 21%. En la fase aceitosa, formada por el 45% de aceites destilables y 55% de brea, se han identificado 300 especies químicas diferentes de las que se llegaron a emplear en la industria unas 25, con múltiples aplicaciones que fueron el origen, entre otras, de las industrias farmacéutica y de colorantes orgánicos.

El coque, además de su empleo masivo en siderurgia se utilizó, también, con fines químicos, para obtener carburo cálcico y, con éste, acetileno, punto de partida de un sector importante de la Carboquímica a través de las síntesis de Reppe y de los procesos de gasificación de los carbones.

Por otro lado, hacia 1910, cuando los motores de explosión interna empezaban a imponerse y los geólogos preveían reservas de petróleo para no más de cuarenta años, Bergius inició sus trabajos sobre la hidrogenación del carbón que no llegaría a una solución aceptable hasta el final de la década de 1930. El éxito de Bergius fue no-

table; durante la Segunda Guerra Mundial gran parte de la gasolina consumida por los alemanes se obtuvo por este procedimiento.

Con la gasificación del carbón, que implica la conversión de la materia carbonosa en monóxido de carbono, un reactivo de muchas aplicaciones en síntesis químicas, quedó resuelto el problema de la preparación de gas de síntesis ($CO + H_2$) en su doble versión: para obtener amoníaco ($N_2 + H_2$) y con él fertilizantes nitrogenados y toda la familia de productos nitrados; y para obtener metanol ($CO + H_2$) y toda la química industrial orgánica de los productos carboxilados.

Esbozadas las posibilidades químicas del carbón y conocidas las del petróleo y sus fracciones (Caps. 12 y 13), se concluye que la posible competencia entre ellos es totalmente favorable para el petróleo. He aquí las razones más importantes:

En general, el petróleo se extrae más fácilmente que el carbón[1], su transporte es mucho más sencillo y también los tratamientos inmediatos. El petróleo tiene otras ventajas como fuente de energía y como materia prima para fines químicos o siderúrgicos.

Como fuente de energía calorífica:

- Las fracciones petrolíferas son energéticamente más concentradas (unas 10 000 kcal frente a las 7000 kcal que tiene un buen carbón).
- Su composición es más regular.
- No tienen cenizas, apenas.
- Se manejan mejor.
- Se queman mejor, porque la proporción de comburente se regula más fácilmente y, por lo mismo, necesitan menos exceso de oxígeno.
- Hasta cierto punto se pueden precalentar.

Como materia prima siderúrgica y química:

- El coque está amenazado como reductor siderúrgico por los hidrocarburos gaseosos del petróleo, al tiempo que los hornos de cuba baja van haciendo disminuir la demanda del coque en calidad y cantidad (y con ello la disponibilidad de los subproductos químicos de la coquería: gas y alquitrán).
- El aprovechamiento del coque y del carbón, en general, vía C_2Ca, C_2H_2, CN_2Ca parece bloqueada al obtenerse el acetileno fácilmente por craqueo del CH_4 y perder interés la cianamida como abono.
- Las fábricas de gas modernas son más económicas por reformado de naftas que por vía clásica; otro motivo más para tener que prescindir del coque y los alquitranes para fines químicos.
- Las fábricas de gas *de todo tipo* sufren fuerte competencia por los gases licuados del petróleo ("butano") y por el gas natural como combustible doméstico.
- El gas de coquería y el de gasificación, que fueron preciadísimas materias químicas para obtener H_2 y gas de síntesis, se pueden considerar desbancados por la sencillez y economía del obtenido por reformado de gas natural o de naftas que, además se desulfura mejor, lo que importa mucho para las catálisis en que se basa su posterior aprovechamiento.
- Los hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, naftaleno) el fenol e incluso las bases pirídicas procedentes de los aceites de alquitrán se obtienen hoy fácilmente por vía petroleoquímica, sin el pie forzado de su disponibilidad que es independiente y prácticamente ilimitada, mientras éstos y todos los productos de la Carboquímica están supeditados en cantidad a las necesidades siderúrgicas.

[1] Es la diferencia que media entre los verbos sacar y salir. El petróleo sale; el carbón hay que sacarlo. (MINGARRO).

Sin embargo, las aportaciones del carbón a la economía mundial no han desaparecido, continúa la prospección geológica y minera y se mantiene la producción. Los recursos carboníferos totales, incluyendo el carbón que no se considera recuperable en las condiciones económicas locales, se estiman en $8{,}5 \cdot 10^{12}$t (1990). En la tabla 14.1 puede verse la producción de hulla y lignito de diferentes bloques económicos.

España posee grandes reservas, algo más de $7 \cdot 10^{9}$t, preferentemente lignitos y otros tipos no coquizables, de baja calidad —con elevado contenido en azufre— lo que obliga a la importación de elevadas cantidades de hulla de calidad siderúrgica.

De todas maneras, la capacidad de producción de las coquerías es pequeña, lo que repercute directamente en la industria química de los derivados del carbón, que es prácticamente testimonial y concentrada hoy en una sola empresa.

Es evidente que la importancia químico-industrial del carbón está atravesando los peores momentos de su historia. Como otros minerales —la pirita, por ejemplo— se está convirtiendo en materia prima de reserva para generaciones futuras, cuyo beneficio en gran escala siempre será ventajoso frente a las biomasas, aunque desfavorable frente al petróleo y al gas natural.

Por el valor potencial que representa para la Industria Química, la Química Industrial del carbón tiene que estar presente como solución económica de repuesto a la deficiencia de petróleo y gas natural, que puede llegar muy pronto si continúa el despilfarro de estas materias y la falta de criterios de selectividad en el consumo de estos fluidos carbonosos.

Por otra parte, es de justicia —y pedagógicamente de gran valor— reconocer las aportaciones que los estudios realizados para el aprovechamiento integral del carbón han incorporado a la Ciencia y a la Técnica. Se ha esclarecido la compleja estructura de los carbones; todas las operaciones básicas para el tratamiento de sólidos

Tabla 14.1 Producción de carbón por bloques económicos. (En millones de toneladas.)

	HULLAS*				LIGNITOS **			
Bloques económicos	**1979**	**1982**	**1985**	**1988**	**1979**	**1982**	**1985**	**1988**
África	111	142	178,5	185	0	0	0	0
América del Norte	696,5	743	780	832,5	52,5	68,5	92,5	110
América del Sur	11,5	12,5	18,5	26	0,035	0,040	0,035	0,037
Europa	495	490	452,5	441,5	682	739	818	829,5
URSS	496,5	488	494,5	599	161	159	153	168
CEE	253	262	222	211	169,5	183	184	177,5
Total mundial	2684	2853	3162	3451	986	1047	1169	1222
España	12	15,5	16	14,5	11	24	24	18

* Carbones bituminosos y antracitas con poder calorífico superior mayor de 5700 kcal/kg

** Carbones intermedios entre la turba y la hulla de poder calorífico superior menor de 5700 kcal/kg

pasan por la tecnología del carbón; la investigación sobre los procesos con sistemas heterogéneos —principalmente en los sistemas sólido-gas— tienen como uno de sus modelos la pirogenación, hidrogenación, extracción y gasificación del carbón[1]; y los procedimientos del beneficio del carbón han llevado al descubrimiento de muchos y muy interesantes productos que ahora se obtienen por la vía de la Petrolquímica que, en sus comienzos, fue trasunto de la tecnología química derivada del carbón.

Pero todavía es mucho el carbón que se quema en las centrales térmicas y en la siderurgia a los que se acusa como responsables de, al menos, una tercera parte de la contaminación atmosférica por sus vertidos de SO_2, NO_x y CO, todos ellos doblemente agresivos por su toxicidad y, junto al CO_2, por su aportación al efecto invernadero.

14.2 ORIGEN, CONSTITUCIÓN, IDENTIFICACIÓN Y CLASIFICACIÓN DEL CARBÓN

14.2.1 Origen y tipos de carbón

Se conoce con la denominación de carbón a unas rocas muy particulares, por su naturaleza orgánica, resultantes de la descomposición lenta de grandes cantidades de materia vegetal que vivió en épocas geológicas pretéritas. En el periodo carbonífero fueron sepultadas y anegadas por los movimientos geológicos grandes masas vegetales, que por acciones químicas diversas y los efectos de presión y temperatura, a lo largo de grandes intervalos de tiempo, se transformaron en los *distintos tipos de carbón* hoy explotados.

Algunos autores han llegado a la conclusión de que las celulosas, las pentosas y las proteínas se destruyen lentamente por acción bacteriológica sin representar gran papel en la formación del carbón; es la lignina la substancia base de formación del carbón, por su resistencia a la destrucción bacteriológica, la que puede formar unos productos de condensación muy propios de la materia del carbón, denominados "ácidos húmicos". MARCUSSON ha sugerido que por polimerización de resinas, grasas y ceras aparecerían los compuestos bituminosos.

Aun a simple vista se pueden reconocer los distintos tipos de carbón. Los nombres y características físicas más destacadas en los distintos tipos —citados de mayor a menor grado de carbonización— son:

Turbas. En su estructura se distinguen: tallos, hojas, raíces y cortezas con pocas alteraciones químicas. La masa se comporta como un gel de características ácidas y por pirogenación hasta 1000 °C deja un residuo —coque— negro y pulverulento. Las turbas no se suelen considerar como carbones. Industrialmente tienen escaso interés.

Lignitos. Son de color pardo. Tienen alto porcentaje de productos volátiles y dan reacción ácida con el agua. Están constituidos por un conjunto macroscópicamente amorfo en el que la masa ha perdido la elasticidad de la turba y su residuo de destilación es menos negro que el de ésta.

Hullas. Son carbones negros y brillantes. Por destilación dejan un c*oque aglomerado d*e alta calidad empleado en procesos metalúrgicos. Son los carbones por excelencia, típicos.

[1] Cabe destacar, entre otros, el proceso de fluidización de sólidos que se inventó en Alemania para gasificar carbones —lignitos— cuyas cenizas eran de tan gran fusibilidad que obturaban las parrillas del gasificador. Además, así se aprovechaban los "finos", imposibles de tratar por los otros métodos.

Tabla 14.2 Características de los carbones y de las materias originarias.

Materia	Análisis elemental			Potencia calorífica, kcal/mol	Materias volátiles %	Peso específico
	C %	H %	Otros %			
Azúcares	42	6,5	51,5			
Celulosa	44,4	6,2	49,4	4160		
Madera	50	6	44	4780	75	1,2
Turba	57	6	37	5400	65	1,2
Lignito	72	5	23	6700	55	1,2
Hulla	87	5	8	8700	25	1,3
Antracita	96	2	2	8400	5	1,4

Antracitas. Tienen color negro brillante y baja proporción de volátiles. Se cree que son los carbones más antiguos porque tiene el más alto contenido en carbono.

En la tabla 14.2 se exponen algunas características medias de los tipos de carbón mencionados y las materias de que proceden.

14.2.2 Teorías sobre la formación de los carbones

En cuanto al proceso por el que se han formado los distintos tipos de carbones, HICKLING cree que existe continuidad en la formación y que las diferencias entre las distintas clases se deben al tiempo que ha durado su proceso de carbonización. Se tendrá entonces, de más joven a más viejo, esta serie:

$$\text{madera} \longrightarrow \text{turba} \longrightarrow \text{lignito} \longrightarrow \text{hulla} \longrightarrow \text{antracita}$$

en la que aumenta el contenido en carbono y diminuye el de hidrógeno y oxígeno, lo que sería la traducción del complejo proceso de envejecimiento. HILT, por su parte, ha hecho notar que en un mismo yacimiento la carbonización se acentúa con la profundidad al ser más intensos los efectos de presión y temperatura.

Para MACKENZIE-TAYLOR cada especie carbonosa es el fin de un proceso diferente que, partiendo de la turba origina turba vieja y antracita, por una parte, o hullas o lignitos, por otra, según las condiciones de carbonización. Véase la figura 14.1.

Sin techo —aerobiamente— y en condiciones ácidas, la turba inicial continúa envejeciendo; mantiene un alto porcentaje de agua (90%) por lo que es poco aprovechable y sin interés desde el punto de vista de su beneficio químico. Si la roca almacén donde la turba fue sepultada es permeable —aluminosilicatos de calcio— se mantienen las condiciones ácidas y se forma el lignito, con pérdida de gases y agua de la turba de que procede, a través del techo que es permeable. Si la roca es impermeable, la descomposición es anaerobia y en condiciones alcalinas se forma la hulla. Las antracitas parecen haber sido formadas por una prolongada turbización con pérdida de metano y una posterior transformación anaerobia bajo techo alcalino con pérdida de O_2, CO_2 y H_2O.

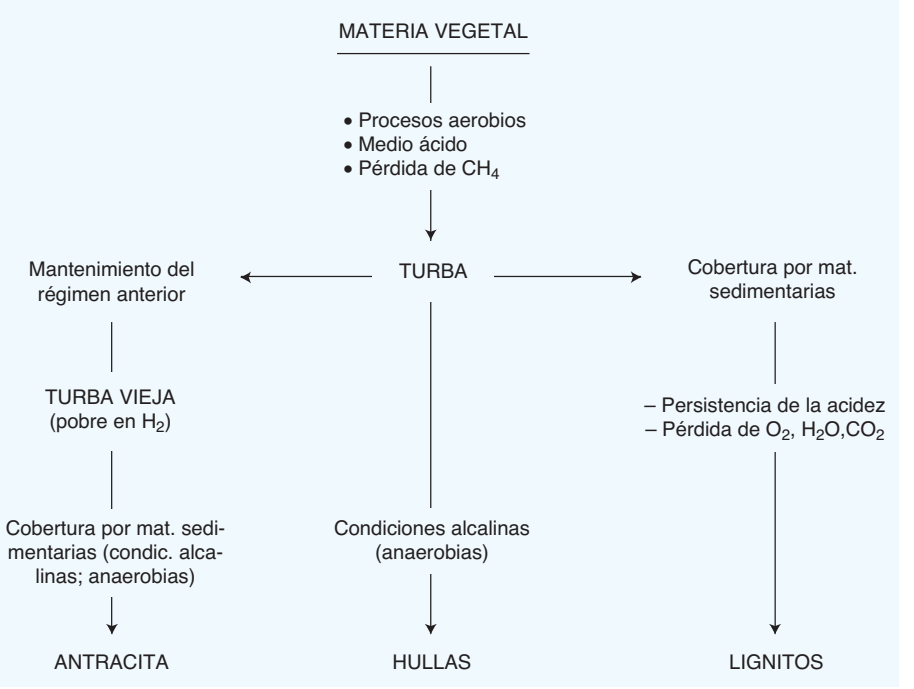


Figura 14.1 Esquema de la formación de los carbones según MACKENZIE-TAYLOR.

Las condiciones alcalinas se obtendrían por cambio de ion Ca^{2+} de las arcillas por el Na^{+} de las aguas salinas, el cual por posterior hidrólisis del complejo proporcionaría el NaOH necesario para la bituminación. Los suelos alcalinos son impermeables y permiten condiciones anaerobias. No así los ácidos que no consienten estas condiciones, al menos en elevada proporción.

14.2.3 Análisis de los carbones

Cualitativamente, los carbones están formados principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrogeno y azufre. Excepto este último, la presencia de todos los elementos se explica por la composición de los vegetales originarios; para el azufre se distingue el de origen orgánico y el aportado por materias adventicias minerales que han impurificado el lecho de carbón durante su formación.

El análisis cuantitativo de los elementos se realiza por los métodos generales para la materia orgánica.

De mayor interés práctico es el denominado *análisis técnico o inmediato.* Se realiza determinando sucesivamente las pérdidas de peso que experimenta una muestra de carbón al calentarlo a temperaturas progresivamente crecientes; así se obtienen los contenidos en humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas. Es *humedad* libre la presente en el combustible después de secado al aire (105°C) sin estar asociada al carbón. Forman el grupo de los compuestos *volátiles* el agua combinada con el carbón, los ga-

ses absorbidos u ocluidos y los hidrocarburos e hidrógeno que aparecen por destilación hasta los 900°C. El residuo que queda después de perderse los volátiles es el *carbono fijo* más las *cenizas*. Este residuo se llama *coque* y su estructura responde a la del carbón base. La combustión del coque deja las cenizas como residuo. Las cenizas son materias térreas y ferruginosas; de sus características se sacan conclusiones de interés directo en el diseño y condiciones de funcionamiento de los hogares en los que ha de aprovecharse el carbón. Su fusibilidad importa especialmente, pues la ceniza fusible obliga a dispositivos especiales.

Del análisis del carbón se deduce empíricamente su potencia calorífica (kcal/kg). Dos fórmulas muy utilizadas para ello son la de Doulong y la Gouthal:

$$Q = 81c + 290\,(h - o/8) + 25s \text{ kcal/kg} \quad \text{(Doulong)}$$

en la que c, h, o y s son los tantos por ciento en peso de carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre, respectivamente del carbón seco. Se obtiene el poder calorífico inferior mediante la expresión:

$$Q = 82F + aV \text{ kcal/kg} \quad \text{(Gouthal)}$$

donde F es el tanto por ciento del carbono fijo y V el tanto por ciento de volátiles hallados en el análisis. El coeficiente a varía con la proporción (V′) de volátiles respecto a la materia combustible total, y tiene estos valores:

V′ = V / (V + F), en %	*a*
5-15	130
15-30	100
35	95
40	80

Todas las determinaciones analíticas indicadas —y otras más que aquí no se citan— están normalizadas en la serie UNE 32 000 de I.E. de Racionalización y Normalización.

14.2.4 Constitución de los carbones

Los principales métodos seguidos para el estudio de las estructuras carbonosas han sido la pirogenación, el ataque por oxidantes, el ataque por disolventes varios y el examen por rayos X, principalmente.

La *destilación del carbón* hasta 1000°C o más proporciona productos gaseosos en los que abundan el hidrógeno y el metano, productos líquidos en los que predomina el agua, los hidrocarburos aromáticos y los fenoles, y un producto sólido residual que estudiado por rayos X resulta ser de naturaleza polibencénica en agrupación laminar, como el grafito. Parece claro, pues, que la macromolécula carbonosa es de naturaleza aromática y que por el efecto del calor se despolimeriza y deshidrogena. Hay que aclarar, sin embargo, que la aromaticidad de la fracción líquida es consecuencia del craqueo y reformado de los vapores desprendidos, pues si la pirogenación se realiza a baja temperatura no hay tal aromaticidad.

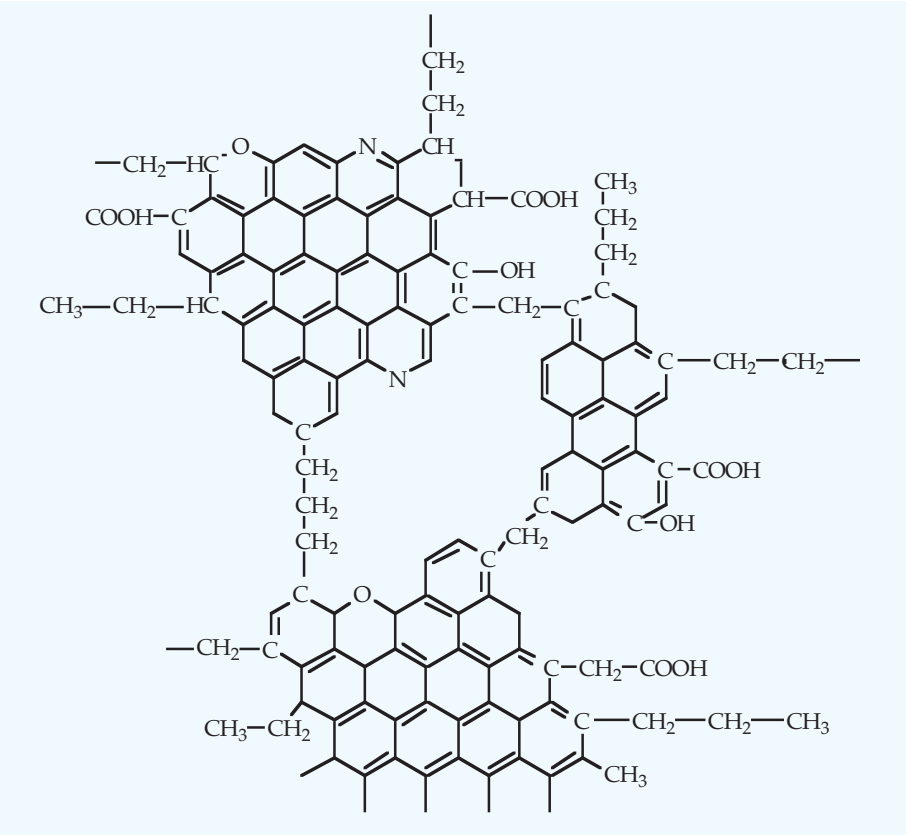


Figura 14.2 Estructura probable de la materia carbonosa.

El ataque por reactivos oxidantes (MnO_4K, NO_3H, O_2, etc.) proporciona ácidos bencénicos y polinucleados con varios grupos carboxilos, confirmándose la naturaleza aromática del esqueleto del carbón. Experimentos realizados recientemente por este método han suministrado nueva información: en condiciones suaves y hasta temperaturas del orden de los 200°C la oxidación por aire es sólo superficial y origina la ruptura de las cadenas alifáticas que unen los fragmentos polibencénicos de gran desarrollo molecular; oxidado por encima de esa temperatura se rompen también estos colosos, iniciándose la descarbonización. A partir de los contenidos en ácido de los productos de oxidación, el profesor GOMEZ ARANDA y el doctor ROMERO concluyen que las cadenas alifáticas tienen longitudes de cinco y más átomos de carbono, superiores a las cifras dadas por otros autores. Por el mismo procedimiento han deducido que el grado de condensación de los núcleos bencénicos en la hullas es mayor que el de los lignitos.

Los disolventes que se han utilizado con más éxito para la extracción son los de carácter básico (sosa, CO_3Na_2, piridina). Con la sosa se han extraído sales de ácidos aromáticos que han demostrado la existencia de grupos ácidos y fenólicos libres. Extrayendo con piridina y fraccionando después el extracto con cloroformo se ha logrado separar tres clases de compuestos: el insoluble en piridina, denominado componente α; el soluble en piridina e insoluble en cloroformo, componente β; y el soluble en ambos, componente γ. Con ellos du-

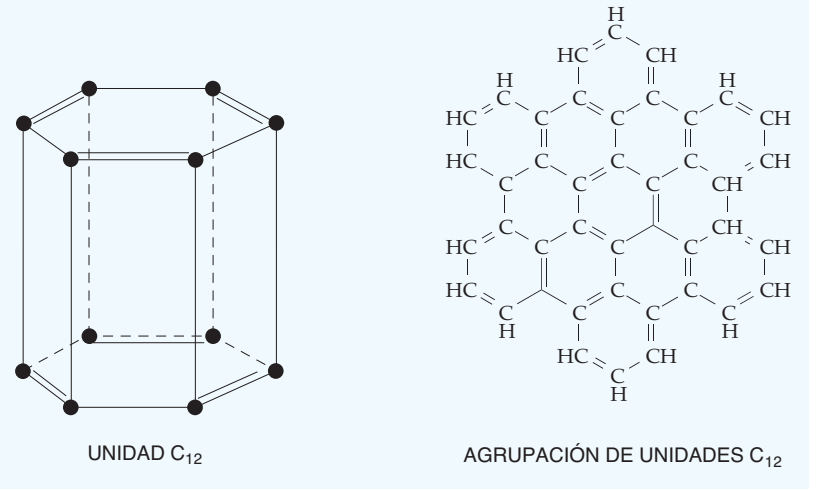


Figura 14.3 Partículas estructurales del carbón.

rante mucho tiempo se explicó de modo satisfactorio el comportamiento del carbón durante la pirogenación.

De estos estudios se deduce una estructura general del carbón como la que representa la figura 14.2.

LERMUSIAUX, utilizando la técnica de difracción de rayos X, ha profundizado en la estructura de los carbones. De manera general puede decirse que todos los carbones están formados por dos constituyentes, que llama A y B, en proporciones variables. El constituyente A lo forman partículas que son agrupaciones más o menos extensas de partículas menores, de naturaleza aromática, constituidas a su vez por prismas de base hexagonal, con un átomo de carbono en cada vértice, que se conocen como "partículas C_{12}" o "partícula elemental de 12 carbonos" (Fig. 14.3). El componente A es, pues, la hasta ahora llamada sustancia de "base aromática del carbón". El constituyente B es de base parafínica y en el lenguaje de los especialistas se denomina "bitumen". Forman el bitumen, en conjunto, todas las cadenas laterales y los puentes de unión entre los bloques polibencénicos, o sea, es la parte no aromática del carbón cuyo papel es trabar los bloques polibencénicos u ocupar la periferia del esqueleto aromático donde pueden soportar grupos carboxílicos y fenólicos que dan carácter ácido al carbón, en particular a algunos tipos de carbones (los más jóvenes).

La diferencia entre los distintos tipos de carbón radica en el grado de condensación de la base aromática —medido por el número de partículas C_{12} que forman una unidad estructural— y la variable proporción de cadenas alifáticas o bitumen. Los carbones más evolucionados tienen el grado de condensación más alto de la base aromática y la menor proporción de bitumen; a medida que los carbones son más modernos disminuye el grado de condensación de la base aromática y aumenta el porcentaje de cadenas alifáticas. Se exceptúa de este comportamiento a los carbones grasos por la razón que se señala más adelante.

La antracita que, como se ha dicho, parece ser el carbón más antiguo, el más evolucionado, está formado por agrupación compacta de partículas $C_{84}H_{36}$ perfectamente orientadas (Fig. 14.3) con los carbonos distribuidos en dos capas, cada una con la estructura indicada en la figura. La unión entre partículas se realiza fundamentalmente por puentes de hidrógeno que dan a la antracita la cohesión que le proporciona su aspecto de roca dura y frágil.

En las hullas de distinta calidad (magras, semimagras, 3/4 grasas), la disminución del grado de condensación de la base aromática llega hasta la existancia de algunas partículas aisladas de 12 carbonos del componente A; entonces es máxima la proporción de cadenas parafínicas (componente B).

Los carbones grasos (hullas de baja calidad y lignitos) *se comportan de un modo peculiar*. Las moléculas de A son muy voluminosas, muy complejas y la cantidad de bitumen es grande porque su evolución geológica —son los carbones más jóvenes— es todavía incompleta.

Estas estructuras justifican, como se irá viendo, el comportamiento de los distintos carbones en los procesos a que pueden ser sometidos para lograr su aprovechamiento industrial.

Desde un punto de vista macroscópico, en los trozos de carbón bituminoso pueden distinguirse, de acuerdo con la doctora STOPES, varios constituyentes que se conocen como *clareno*, *vitreno*, *dureno* y *fuseno*. El clareno y el vitreno son difíciles de diferenciar, pues parece que el primero no es otra cosa que una agregación de fragmentos de vitreno, con brillo sedoso. El vitreno tiene brillo vítreo intenso. El dureno es opaco, rico en cenizas, poco fusible y de color grisáceo. El fuseno es mate, blando, poroso y fusible se acumula en el polvo de carbón.

> Después de cuanto se lleva dicho se comprende la dificultad de identificación química de un carbón determinado. Hay que partir de la base de que no se trata de especies químicas, sino de rocas complejas, de complejidad variable y que para su identificación y juicio sobre su consiguiente aprovechamiento es necesario acudir a su análisis y a un conjunto de ensayos empíricos y prácticos que den noticia suficiente sobre su comportamiento.

14.2.5 Clasificación de los carbones

LERMUSIAUX (1961) ha propuesto la siguiente clasificación, basada en el contenido en materias volátiles y teniendo en cuenta la calidad del coque producido (ambas características son fundamentales para definir la mejor aplicación de un carbón):

Denominación	Materias volátiles (%)
Antracitas	5
Hullas magras	5-10
Hullas semigrasas	10-20
Hullas 3/4 grasas	20-30
carbones grasos	30

Los investigadores del Instituto del Carbón (Oviedo, Zaragoza) han propuesto *para las hullas* seis grupos (I, II, ...VI), basados en la determinación de volátiles (calefacción en mufla eléctrica, 7 minutos a 900°C) y en el aspecto que presenta el carbón después de calentado (830°C, 2,5 minutos); el hinchamiento y aglomeración del co-

que producido se compara con los perfiles de una tabla tipo numerados de 1 a 9. Así se distinguen:

Tipo I: Hulla grasa de llama larga. Volátiles. V' = 33-44%. Hinchamiento (H) 1,75. Util para reverberos y calderas fijas con retorno de humos y grandes cámaras de combustión. También para gasógenos. No coquizan ni aun en mezcla.

Tipo II: Hulla para gas. V' = 24-44%. H = 2-4,5. En mezcla dan buen coque.

Tipo III: Hulla intermedia coque-gas. V' = 32, 75-40%. H 4,75.

Tipo IV: Hulla para coquería típica. V' = 19-32,5%. H 6,5.

Tipo V: Hulla para vapor. V' = 14-25%. H = 1,5-6,5. Dan mal coque pero pueden dar buen coque en mezcla.

Tipo VI: Hulla antracitosa, seca y de llama corta. V' = 9,5-20%. H = 0-1,25. No aglomeran, por lo general, pero pueden emplearse para mezclas que coquizan.

Recientemente, en el Sistema de Clasificación Internacional con el que se elabora el Anuario Estadístico Industrial de las Naciones Unidas, se proponen clasificaciones más simplistas relacionadas con su empleo. Se habla de *hulla* para designar al carbón bituminoso y a la antracita; abarca los carbones geológicamente más antiguos y densos, con poder calorífico superior mayor de 5700 kcal/kg. Los *lignitos* incluyen a los carbones de menor calidad, intermedios entre la turba y la hulla con poder calorífico superior de 5700 kcal/kg. La expresión "carbón térmico" se emplea para distinguir los carbones adecuados para el uso en calderas de los que sirven para la coquización. El "carbón metalúrgico" es el que se emplea para la obtención del coque.

14.3 APROVECHAMIENTO TECNOLÓGICO DEL CARBÓN

14.3.1 Tratamiento en bocamina

El carbón sale de la mina en trozos de diferente tamaño mezclados con una buena cantidad de otros productos minerales y con un contenido variable de agua. Se hace necesario eliminar la ganga y el agua para, cuando menos, evitar el transporte de materia inútil desde bocamina al lugar del empleo, y realizar una separación por tamaños que elimine materias estériles y facilite las labores posteriores. En la separación por tamaños aparecen unos "finos", de difícil manejo, que se pueden mejorar por aglomeración, y un "cribado", que es el producto de mejor calidad.

La preparación previa del carbón comprende las operaciones mecánicas de clasificación, lavado y secado del mismo y en algunas circunstancias la de aglomeración (briqueteado).

La clasificación granulométrica se realiza, normalmente, a la salida de la mina y en seco. La primera separación proporciona el producto "cribado" —que a continuación se somete a una selección manual o mecánica— el "menudo", que pasa al lavadero, y el "polvo", que si es de carbón, puede ser apto para el briqueteado.

En la fase de lavado, el "cribado" se somete a una corriente de agua que hace una nueva separación por densidades —para partículas de igual tamaño— o por tamaños— en partículas de igual densidad—. La uniformidad de tamaños de las distintas fracciones las

hace aplicables, después del secado, a la gasificación y destilación inmediata porque proporciona la mayor permeabilidad del lecho a los gases.

El secado mejora las condiciones de utilización del carbón en todos los procesos. La humedad accidental o superficial, procedente del lavado se pierde en el aire; pero la humedad propia queda en el carbón después de secado al aire y requiere un tratamiento enérgico para eliminar las películas que quedan adheridas a la pared de los gránulos por capilaridad.

El briqueteado se realiza mezclando los "finos" o los "menudos" con un aglomerante —brea de alquitrán— y calentando hasta plasticidad para después prensar la mezcla y formar las briquetas que deben reunir unas condiciones definidas de poder calorífico y resistencia que les permita competir en el mercado con otros combustibles.

14.3.2 Métodos de aprovechamiento del carbón

El carbón tiene empleo como combustible y como materia prima para transformaciones químicas.

Las técnicas posibles para el aprovechamiento con fines químicos son:

La destilación o pirogenación, como ya se ha dicho, consiste en calentar el carbón en recipientes cerrados, hasta unos 1000°C, con lo que el carbón se descompone en gases y líquidos que destilan; en este proceso queda un residuo sólido, el coque, en proporción de un 65-80%.

Esta técnica se aplica sólo a las hullas, que dan un aglomerado capaz de aplicación posterior —obsérvese que el coque es el producto más abundante de la destilación—, y se presenta en dos variantes, según que el producto pretendido sea el gas (fábricas de *gas de ciudad*)[1] o el coque *(coquerías*, instalaciones anejadas a los altos hornos y otras factorías metalúrgicas donde se necesita el coque como reductor y/o como combustible; hoy es ésta la más noble aplicación del carbón: la hulla coquizable). El coque, a su vez, se utiliza ya muy poco con fines químicos.

La hidrogenación consiste en hacer reaccionar en caliente el carbón con H_2 para romper su estructura y obtener hidrocarburos líquidos que se podrán beneficiar como petróleos artificiales.

La extracción con disolventes de la materia carbonosa ha proporcionado información científica relativamente valiosa para conocer su constitución química. En cambio los intentos de la técnica para hacer de esa operación un método rentable de beneficio del carbón sólo han servido para aliviar el trabajo de hidrogenación de los carbones de baja calidad tratando el extracto solamente y evitando el consumo de H_2 por parte de los componentes inútiles. Aún así, la economía de la operación es dudosa frente a la baratura de los carburantes y lubricantes de origen petrolífero; por eso no se considera como técnica para el aprovechamiento del carbón.

La gasificación consiste en transformar en gases toda la materia carbonosa, mediante reacción del carbón incandescente con O_2, aire, vapor de agua, SO_2, CO etc., con lo que, según el agente gasificante, aparecen gases de composición diversa que pueden utilizarse como combustible, en unos casos, y como materia prima química en otros. Por ejemplo, la gasificación con vapor de agua produce CO + H_2, mezcla llamada "gas de síntesis", de importantes aplicaciones químico-industriales; la gasificación con SO_2 conduce a la producción de azufre elemental, etc.

[1] Estas fábricas resultan obsoletas, pues el "gas de ciudad" que se ha impuesto es el gas natural constituido principalmente por CH_4.

A cada tipo de carbón (lignito, hulla, antracita) le corresponde una de estas técnicas, preferentemente. La decisión, sin embargo, ha de tener en cuenta factores económicos y de disponibilidad, difícilmente concretable aquí.

En líneas generales la destilación se aplica exclusivamente a las hullas de gran calidad para dar coque metalúrgico —y gas y alquitranes como subproductos—.

La hidrogenación se practicó sobre hullas no aptas para la siderurgia. La gasificación es aplicable a todos los tipos de carbones y a coques.

A continuación se entra en algún detalle de las tecnologías de la pirogenación, hidrogenación y gasificación del carbón, estas dos últimas no se tratan por su interés actual, casi nulo, sino por las posibilidades futuras anteriormente comentadas.

14.4 PIROGENACIÓN DEL CARBÓN

14.4.1 Fenómenos que se producen al calentar

El calentamiento del carbón (hullas) origina en la materia carbonosa una serie de fenómenos que son función de la temperatura de calefacción.

- *Hasta* 100°C se desorben oxígeno, nitrógeno, metano ("grisú"), aire y vapor de agua retenidos en las partículas de carbón.
- *Entre los* 100°C y 300°C continúa la desorción de gases ya exentos de vapor de agua; abunda SH_2, CO, CO_2 y olefinas de molécula corta. El SH_2 procede de la descomposición de ligaduras sulfuradas; el CO y CO_2 de la descarboxilación de los grupos ácidos; las olefinas corresponden a las ramificaciones hidrocarbonadas alifáticas unidas a los constituyentes A.
- *Alrededor de los* 310°C empiezan a aparecer las primeras porciones líquidas, a las que todavía acompañan gases, que ya en parte son de origen secundario, es decir, que proceden del craqueo de constituyentes líquidos.
- *Entre los* 400°C y 450°C se inicia la fusión — los carbones bituminosos se hacen plásticos— acompañada de una contracción de volumen; el constituyente B se funde y a temperatura poco más alta, del orden de los 500°C, se volatiliza incrementando el desprendimiento de gases y líquidos hidrocarburados.
- *A los* 550°C acaba la fusión, dejando el carbón de ser plástico; disminuye la proporción de líquidos y gases destilados que proceden del constituyente B y se produce una dilatación que en los carbones que proporcionan coque metalúrgico alcanza el 85%. La dilatación se explica así: una parte de los gases procedentes de la volatilización de los bitúmenes se destila y el resto queda encerrado entre las partículas del constituyente A que durante la fusión se agrupan formando un conjunto impermeable a los gases; al elevarse la temperatura del carbón crece la presión interior debida a los gases, provocando la dilatación o hinchamiento. Si en esa fase es posible la expansión, el coque resultará con estructura abierta, muy hinchado; si, por el contrario, está confinado, será denso y con poros muy finos. Mientras el hinchamiento es moderado se favorece la formación de buen coque (buena reactividad), pero si es excesivo puede motivar dificultades en la práctica de la coquización porque las paredes del horno acaso no soportarán tan fuertes dilataciones. Las complicaciones derivadas de un excesivo hinchamiento se evitan preparando para coquización mezclas de carbón con diferentes propiedades expansivas.

• *Entre los* 500-600°C se inicia la despolimerización del componente A de las hullas para producir partículas independientes formada por 12 carbonos (partículas C_{12}), con desprendimiento abundante de hidrógeno que acompaña a los gases hidrocarburados ya poco abundantes. El bitumen (componente B fundido) encerrado entre las partículas del constituyente A degradado sirve de cemento de unión de las partículas elementales C_{12}, con lo que se forma un coque bien aglomerado, tanto más cuanto mejor coincidan los dos fenómenos que dan lugar a la formación de aglomerante y del aglomerado.

La calidad de los coques, como ya se ha dicho, está relacionada con el tipo de carbón. Las antracitas, prácticamente exentas de bitumen, al pirogenarlas se logra la despolimerización de A hasta partículas elementales C_{12}, que como no pueden estar ligadas, el coque resulta pulverulento, de partículas compactas, duras y sin reactividad. En los carbones semigrasos las cadenas que proceden del craqueo del constituyente B están todavía en pequeña proporción, por lo que son insuficientes para unir a los C_{12} formando la estructura resistente y porosa necesaria en el coque utilizado en el horno alto; se obtienen coques de poca resistencia, aptos para fines químicos. Los coques metalúrgicos de alta calidad se obtienen con los carbones 3/4 grasos —hullas de tipo IV— en los que las partículas elementales llegan a quedar cementadas por suficientes cadenas carbonosas procedentes de craqueo de bitúmenes. En estas hullas hay coincidencia entre la aparición de los productos de despolimerización de A y la materia que ha de cementarlos que proviene de B. La figura 14.4 expresa gráficamente estos dos conceptos: las temperaturas a que se produce la despolimerización del componente A y la fusión y degradación de bitúmenes, en relación con el porcentaje de volátiles del carbón y la calidad del coque que pueden proporcionar.

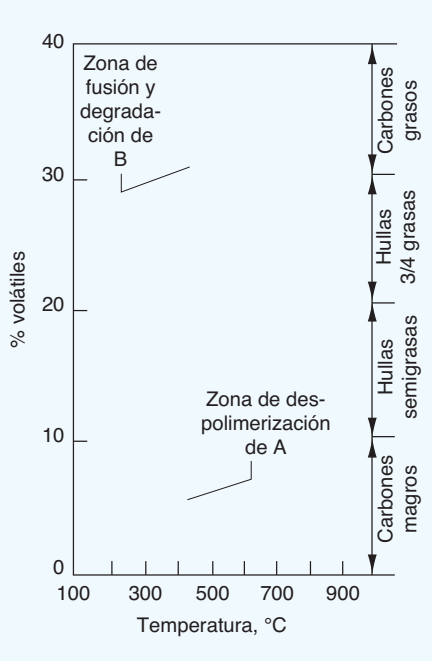


Figura 14.4 Representación figurada de los procesos de coquización.

• *Desde los* 700°C a los 1000°C ya no hay cambios esenciales, excepto craqueo. El componente fundamental de los gases es el hidrógeno que, por su pequeño volumen, escapa a través de los poros que deja la estructura del coque proporcionándole gran esponjosidad sin disminuir su resistencia mecánica. Disminuye la proporción de líquidos destilados, porque los destruye y transforma en gases que el propio craqueo deshidrogena convirtiéndolos en productos insaturados e incluso en carbono libre.
• *Por encima de* 1000°C, la temperatura del coque se grafita.

El rendimiento en productos sólidos (coque), líquidos (alquitrán) y gases varía con la temperatura. Los gráficos de la figura 14.5 exponen estas variaciones para el gas y el alquitrán y aun las modificaciones que en la composición de éstos causa la temperatura.

El rendimiento en coque se puede calcular por diferencia (un 5% es agua). En las coquerías se suele obtener un 73% de coque, del que un 88% es de tamaño siderúrgico y otro 12% es "fino".

14.4.2 Industrias derivadas de la pirogenación del carbón. Coque

En la actualidad (1992) el objetivo de la destilación del carbón es la *fabricación del coque* para la industria metalúrgica. Los líquidos y gases que la acompañan son productos que, normalmente, se queman en la coquería para favorecer la economía energética del proceso. En tiempos fueron materia prima importantísima para la industria química.

14.4.3 Beneficio del coque

Cuando en la pirogenación del carbón, como es el caso actualmente, interesa sólo el coque, todo se subordina a las mejores propiedades de este producto. La temperatura —véase la figura 14.5— ha de ser lo suficientemente alta para sobrepasar la zona de plasticidad del coque (>700°C) y para eliminar los volátiles completamente, pues los que queden en el coque se perderán en el alto horno. No se deben sobrepasar los 1000°C para evitar la grafitación del coque y la consiguiente pérdida de su reactividad para con el O_2 del aire (base de su efecto reductor en el alto horno, como CO principalmente). Esta destilación se llama *a alta temperatura* y la instalación industrial se llama *coquería*. Aparte lo citado, es evidente que el carbón de partida debe ser una hulla, o mezcla, de muy buenas características coquizantes, ya que en la producción de coque siderúrgico tiene más importancia la calidad que el rendimiento.

En la coquería, la coquización se practica en cámaras de ladrillo refractario, de dimensiones aproximadas a 15 m alto× 0,35 m ancho ×5 m largo, que se agrupan formando baterías de hasta 500 cámaras en paralelo. Véase el esquema de la figura 14.6. La alimentación de estas cámaras de coquización se realiza por la parte superior, mediante tolvas. Después de varias horas de coquización se saca de cada cámara el coque empujándolo longitudinalmente y se apaga en seguida con lluvia de agua. Se le lleva finalmente a las instalaciones de cribado, trituración y clasificación por tamaños; ya que la fábrica siderúrgica los aprovecha por separado. La calefacción se efectúa interponiendo cámaras de combustión —de gas de alto horno, parte del propio gas de batería etc.— a los flancos de las de coquización. El calor pasa según indican las flechas de la figura, a través de los ladrillos silíceos que separan ambos tipos de cámaras. La figura 14.7 da una visión algo más completa de una batería de coquización.

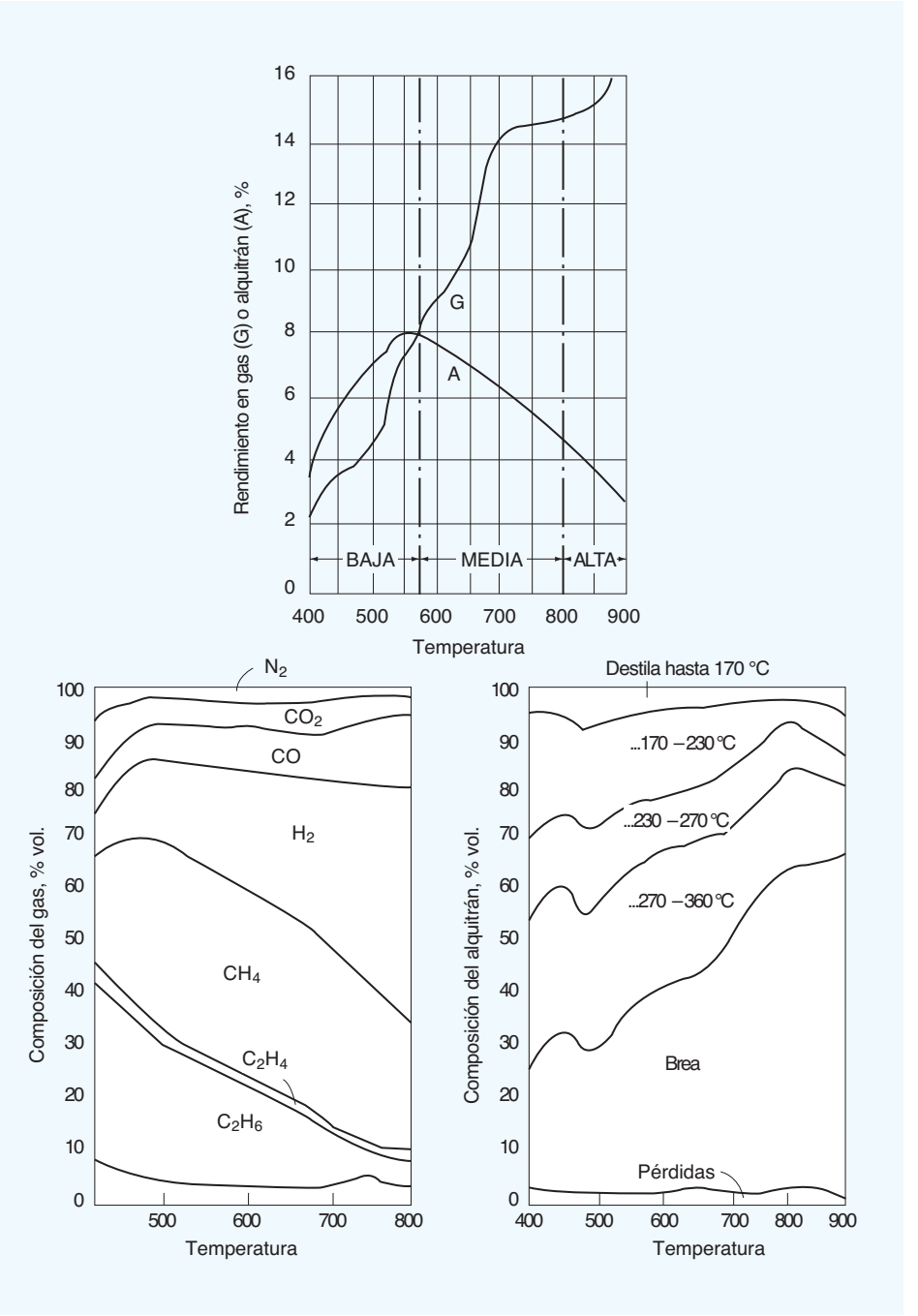


Figura 14.5 Rendimiento y composición del gas y del alquitrán en función de la temperatura de coquización.

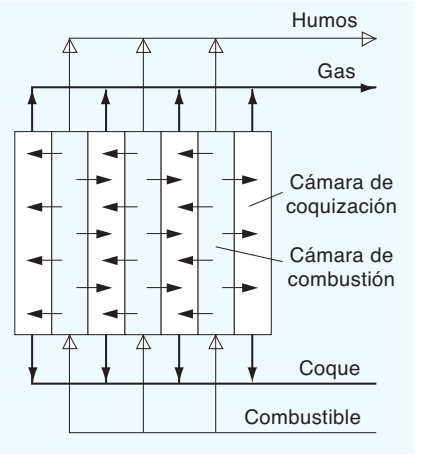


Figura 14.6 Vista esquemática, en planta, de una batería de coquización.

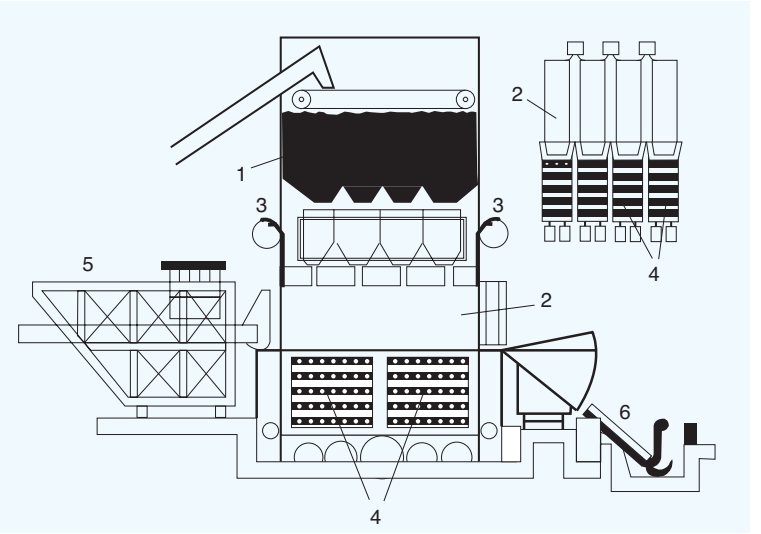


Figura 14.7 Batería de hornos de cámara para coquización en las fábricas siderúrgicas. 1, Tolvas de hulla. 2, Cámaras de coquización. 3, Barriletes. 4, Regeneradores de calor. 5, Máquina para deshornar (empujar) el coque. 6, Zona de descarga y apagado del coque.

La coquización se inicia en las porciones de hulla en contacto con las paredes de caldeo, y desde ellas avanza progresivamente hacia el interior. Por ello, y como el carbón es mal conductor, se produce un importante gradiente de temperatura[1] y cuando los trozos junto a la pared ya estén coquizados los del centro de la cámara

[1] Según POWELL y SCHOFFELD, la conductividad calorífica de los carbones crece con la temperatura: a 800°C vale 0,006; a 1000°C, 0,007 y a 2000°C, 0,008 cal/cm · s · °C.

pueden permanecer aún inalterados, si la anchura de la cámara de coquización fuera grande. Por eso, para evitar un producto muy heterogéneo —coque externo grafitado y coque interno apenas formado— se limita el ancho de las cámaras.

El método de trabajo es discontinuo —semicontinuo, propiamente— para evitar que se perjudique la resistencia del coque final si se le mueve durante la fase plástica.

Ya se vio que para obtener coque metalúrgico la degradación de las moléculas del constituyente A se debe efectuar al mismo tiempo que el craqueo de los bitúmenes, condición que, como se sabe, sólo la cumplen los carbones 3/4 grasos. Como las necesidades de la Siderurgia son cada vez mayores[1] y no siempre se dispone de hullas adecuadas, se ha tratado de obtener coque siderúrgico por pirogenación de mezclas de carbones 3/4 grasos con otros de calidad inferior (RODRIGUEZ PIRE).

También se ha propuesto recientemente (LERMUSIAUX) la coquización en dos etapas, aplicada a cualquier tipo de carbón. En la primera se calienta el carbón hasta temperatura suficiente para obtener elementos C_{12}. Esta temperatura se puede determinar siguiendo la degradación del constituyente A por diagramas de difracción de rayos X o por medidas de resistividad eléctrica de la masa carbonosa (en el caso más desfavorable —carbones grasos— esa temperatura será de unos 950°C). En la segunda etapa, al coque frío procedente de la etapa anterior se le adicionan bitúmenes (procedentes de la destilación del carbón o del fraccionamiento de petróleos) y se briquetea la mezcla a presión después de una calefacción rápida.

Para lograr la degradación del constituyente A y el craqueo simultáneo de los carbones grasos, LERMUSIAUX propone la adición de catalizadores que aceleran la degradación de las partículas A o que retarden el craqueo de bitúmenes. El problema está en encontrar esos catalizadores.

> Se sabe que la capacidad coquizante de los carbones, aun la de los 3/4 grasos, disminuye cuando absorben aire. Se ha propuesto, por eso, efectuar el secado de los carbones en atmósfera inerte o reductora.

El coque, en general, puede ser utilizado como *combustible*, como *reductor metalúrgico*, como materia prima de *gasificación* o como materia prima para *síntesis química directa*.

Como *combustible* se emplea en hornos para tratamientos metalúrgicos —cubilotes, por ejemplo— formando lechos de espesor suficiente para que la combustión no se interrumpa por la posible llegada de comburente frío. La principal ventaja que ofrece este combustible deriva de la ausencia de humos, por estar exento de materias volátiles.

El empleo del coque como *reductor metalúrgico*, en la obtención de metales como el hierro, el estaño, el cobre o el cinc, utiliza conjuntamente sus propiedades de combustible y de reductor de acción directa o indirecta por el CO formado en la combustión incompleta, lo que implica la previa gasificación del C a CO. La tendencia moderna a las grandes producciones y a la especificidad de las demandas, ha hecho que junto a las plantas metalúrgicas se instalen los correspondientes hornos de coquización, que proporcionen un coque de características bien definidas.

El empleo como *materia prima de gasificación* se estudiará al tratar la de los carbones en general, en este mismo capítulo.

---

[1] Las necesidades de la siderurgia española son, aproximadamente, de 1,55 t hulla/t de arrabio, pues al destilar hay una reducción al 73% para dar coque y de éste sólo es utilizable un 88% por el tamaño.

El empleo del coque para *síntesis química* se dirigió a la fabricación de carburo cálcico y cianamida cálcica, ambos productos ahora obsoletos.

En su tiempo, la obtención de carburo cálcico

$$3\ C + CaO + 108\ kcal = C_2Ca + CO$$

permitió disponer de un producto capaz de proporcionar por hidratación un gas, el acetileno, combustible de gran poder luminoso que podía habilitarse como medio de alumbrado doméstico en aquellos núcleos de población en los que no era rentable la producción de gas del alumbrado por su insuficiente densidad de consumo, ni era económico, por la lejanía, el tendido de redes de tuberías de gas o líneas eléctricas. Más tarde (1930-50), se edificó la Carboquímica sobre el acetileno, situación precursora de la actual Petroleoquímica (véase el capítulo 13).

Por otra parte, el C_2Ca daba paso a la cianamida cálcica

$$C_2Ca + N_2 = CN_2\ Ca + C + 77\ kcal$$

con lo que se disponía, por primera vez en la historia, de un fertilizante nitrogenado sintético que hacía posible el "milagro" de movilizar con fines agrícolas el nitrógeno de aire.

14.5 HIDROGENACIÓN DE LA MATERIA CARBONOSA

Comparando las composiciones cuantitativas de distintas materias primas hidrocarbonadas frente a las de algunos hidrocarburos producto del fraccionamiento de petróleos observó BERGIUS (véase la tabla 14.3) que las diferencias entre ambos grupos de productos son: *a*) los primeros tienen pequeñas cantidades de N, O y S; *b*) tienen más proporción H/C; *c*) tienen pesos moleculares mucho menores; y se pensó que por craqueo térmico e hidrogenación simultánea se degradarían los edificios moleculares hasta el tamaño deseado, se saturarían con H_2 las moléculas producidas y el

Tabla 14.3 Materias primas de hidrogenación.

Materias primas	%C	%H	%O + %N + %S	H/C
Antracita	96	2	2	0,020
Hulla	87	5	8	0,057
Lignito	72	5	23	0,069
Alquitrán (b.t.)	79,5	9	11,5	0,113
Alquitrán (a.t.)	85	7,6	7,4	0,089
Semicoque	90	3	7	0,033
Productos finales:				
Gasóleo	84,3	15,7	0	0,186
Hexano	83,8	16,2	0	0,193
Gasolina	83,3	16,7	0	0,200
Butano	79,2	20,8	0	0,262

N, O y S pasarían a la fase gaseosa en forma de NH_3, H_2O y SH_2, fácilmente separables. El éxito de Bergius fue notable.

Son materias primas válidas para hidrogenación: los carbones de cualquier tipo (se prefieren los no muy viejos, con alta proporción de hidrógeno), los aceites destilados de pizarras bituminosas, los alquitranes los aceites que constituyen el extracto de materia carbonosa e incluso los petróleos naturales brutos o sus fracciones pesadas de destilación, que así pueden, además, reformar su estructura.

Para favorecer la hidrogenación del carbón interesa que un vehículo mantenga en suspención las partículas. Con este fin se utilizan aceites que, a su vez, actúan a las temperaturas de trabajo como disolventes de los productos primarios de despolimerización de la materia prima y del H_2 (esta solubilidad se favorece con las altísimas presiones de trabajo). Se prefieren aceites de carácter polar, como fenoles y aminas, habiéndose obtenido los mejores resultados con mezclas de tetrahidronaftaleno con naftaleno, toluidina, cresol o quinoleína. En la práctica se trabaja con una fracción compleja de aceites medios o pesados. El profesor PERTIERRA propuso (en 1935) la subdivisión coloidal del carbón como medio de intensificar la reacción. También se ayuda la reacción con catalizadores, que además contribuyen a un cierto reformado de la estructura de los productos finales. Los mejores son los óxidos o sulfuros de molibdeno, cromo o wolframio. Pero la posible presencia de azufre y otros venenos en la materia prima aconsejó operar en dos etapas: en la primera se emplea un catalizador barato (sulfuro de hierro) y se deja la operación a medias, y en la segunda se llega a los productos finales y puros partiendo del producto intermedio puro suministrado por la primera.

En los reactores de hidrogenación se trabaja a presión —entre 200 y 1000 atm— y con agitación, por lo que se comprende la necesidad de ambos efectos físicos para que el hidrógeno se disuelva en el vehículo y llegue a la molécula carbonosa a través de la superficie del catalizador. Por otra parte, para que también la materia prima se disuelva en el vehículo, se ha de operar por encima de la temperatura a la que se inicia la descomposición del carbón (unos 350°C), sin superar los 700°C para evitar la deshidrogenación.

En la figura 14.9 se presenta el diagrama de flujo de una instalación industrial de hidrogenación en primera etapa (“pastosa”, por el aspecto de la suspensión del carbón). El carbón se pulveriza finamente y se amasa con el catalizador, también pulverizado, y el vehículo (aceite pesado). A la mezcla homogénea anterior se incorpora el hidrógeno y el conjunto se comprime hasta 400 atm y se calienta a 500°C —temperatura normal de trabajo— que se mantiene durante todo el tiempo de residencia en la columna de hidrogenación. El producto de reacción se somete a destilación relámpago, de la que salen unos productos de cola (masa de carbón, aceite y catalizador) de la que se separa el aceite por centrifugación y se recircula. El carbón sin reaccionar y el catalizador envenenado se desechan. Los productos de cabeza son hidrocarburos de baja magnitud molecular — hasta butano— que, antes de beneficiarse por separado, pasan por dos columnas regadas con etanolaminas y ácido sulfúrico diluido, respectivamente, para separar los componentes ácidos (SH_2) y básicos (NH_3) que contienen. La fracción media pasa a otra columna de fraccionamiento cuyos productos de cola refluyen a la columna relámpago, y los de cabeza son la materia que se lleva a hidrogenar en la segunda etapa, “en fase gaseosa”, en la que se produce el reformado catalítico en presencia de los óxidos o sulfuros señalados antes como catalizadores y, naturalmente, a temperatura superior a la de la fase pastosa. El diagrama de flujo de la instalación es muy parecido al de hidrogenación “en fase pastosa”.

De modo aproximado se consideran los siguientes rendimientos globales de hidrogenación (referidos a materia hidrogenada): 20% en gases, otro 20% en aceites y el 60% restante en gasolina.

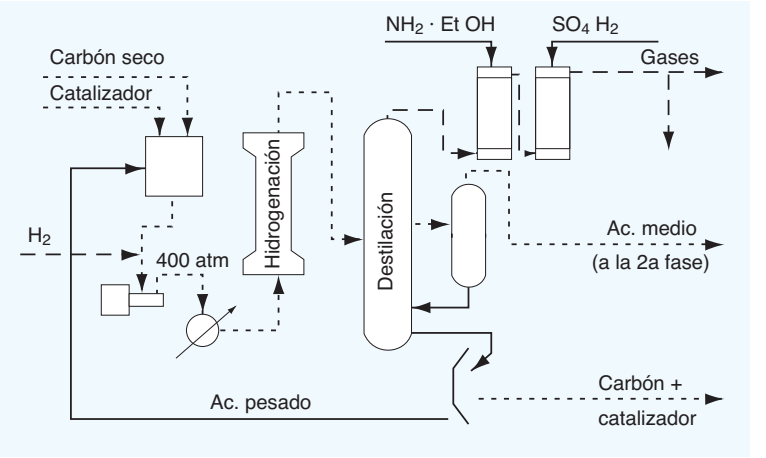


Figura 14.8 Hidrogenación de carbones. Primera fase.

Como era de esperar, en condiciones más suaves de temperatura en la segunda etapa, se consigue elevar los rendimientos de aceites (lubricantes) respecto a los de gasolinas. El aumento de presión favorece esta variante.

Es característico de los productos de hidrogenación —gasolinas y aceites— su elevada pureza que hace innecesario su refino y el alto índice de octano de las gasolinas, con estructura isoparafínica-aromática.

En España se trataron aceites de la destilación a baja temperatura de pizarras bituminosas, por la Empresa Nacional de Petróleo, en Puertollano. Entre otros productos, se obtuvieron unos aceites lubricantes de muy buena calidad.

14.6 GASIFICACIÓN

14.6.1 Proceso de gasificación

La gasificación implica un conjunto de reacciones químicas por las que se convierte totalmente la materia carbonosa en CO, materia combustible y de gran capacidad de reacción, de ahí su importancia.

En principio, son materias para la gasificación los carbones de cualquier tipo, los coques y otras materias hidrocarbonadas o carbonosas; breas, aceites, alquitranes etc., por la mínima importancia práctica de la gasificación de éstas últimas, sólo se considera aquí la gasificación de carbones y coques. En líneas generales, puede decirse que son gasificables todas las clases de carbones aunque por su menor precio se acude a aquellos que no tienen empleo en coquerías.

Dejando a un lado las gasificaciones especiales (con SO_2, para obtener azufre o CS_2), los procesos clásicos se pueden clasificar en *exotérmicos*, *endotérmicos* y *equilibrados (mixtos).* Es exotérmica la gasificación con O_2 (para obtener CO) o con aire (para obtener "gas pobre", mezcla de $CO + N_2$). Es endotérmica la gasificación con vapor de agua (para obtener $CO + H_2$, "gas de síntesis"). Es equilibrada la gasificación *mixta* realizada, por ejemplo, con

aire y vapor de agua (para obtener $CO + H_2 + N_2$) en proporciones tales que el carbón que se gasifica conserve la temperatura adecuada.

A su vez, la gasificación equilibrada o mixta puede ser *simultánea*, cuando se soplan a un tiempo sobre el carbón incandescente el aire u oxígeno y el vapor de agua previstos, o *sucesiva*, en la que primero se sopla el *aire* y cuando la temperatura del lecho de carbón alcanza un nivel determinado se sustituye la inyección de *aire*[1] por la de vapor de agua, hasta que la temperatura desciende a un nivel inferior en cuyo momento vuelve a inyectarse aire, y así sucesivamente.

A continuación se estudia brevemente la química de estos procesos. En todos los casos, para interpretar las reacciones imagínense en régimen los correspondientes lechos de carbón incandescentes, atravesados por la corriente de agente gasificador (aire, O_2, vapor de agua, o mezclas de vapor de agua y oxígeno o aire).

14.6.2 Química de la gasificación

Según el comburente se pueden distinguir:

Gasificación con oxígeno. Se verifica por la reacción:

$$C + O_2 \dashrightarrow CO_2 + 96 \text{ kcal}$$

que en las capas subsiguientes del lecho continúa según:

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO - 40 \text{ kcal}$$

de las que resulta, en suma:

$$2\,C + O_2 \rightleftharpoons 2\,CO + 56 \text{ kcal}$$

El proceso resulta, pues, una combustión incompleta del carbón, porque se obtiene como único producto principal el óxido de carbono, que se emplea en varias síntesis químicas que se expondrán más adelante. El oxígeno gasificante suele ser de un 96% de riqueza (de tonelaje); esta riqueza está condicionada por la dosis tolerable de N_2 en el gas final.

Gasificación con aire. Las reacciones de gasificación son las mismas del procedimiento anterior en las que aparece además el nitrógeno del aire, que no se altera durante el proceso. El producto resultante es un óxido de carbono diluido por el N_2; recibe el nombre de "gas pobre" y su composición media ordinaria es: 33% de CO, 64% de N_2, 1% de CO_2 y 2% de H_2. A veces hay también algo de CH_4. No es difícil explicar cualitativa y cuantitativamente esta composición.

Gasificación con vapor. La reacción del carbón al rojo con el vapor de agua es:

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 - 30 \text{ kcal} \qquad [1]$$

muy desplazada hacia la derecha para temperaturas superiores a los 900°C. En realidad el proceso es más complejo, pues también se producen estas otras que son consecuencia de la principal:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 10 \text{ kcal} \qquad [2]$$

$$CO_2\,C \rightleftharpoons 2\,CO - 40 \text{ kcal} \qquad [3]$$

[1] Se insiste en que el soplado en este caso es siempre *de aire*, pues no tiene otro objeto que elevar la temperatura del lecho despreciando los gases de esta etapa, por lo general, de los que sólo cabe aprovechar su calor contenido.

En conjunto las tres reacciones dan un balance endotérmico. Esto hace que el primer problema para su ejecución práctica sea cómo suministrar el calor necesario. Se practica la gasificación exotérmica, preferentemente.

Obsérvese la importancia de la reacción [2] que hace aumentar la producción de H_2 en los gases (eleva la relación H_2/CO) al tiempo que resulta algo exotérmica.

El resultado es una mezcla de $CO + H_2$ (con pequeños contenidos de CH_4 y CO_2), que es materia prima de síntesis química, por lo que recibe también el nombre de "gas de síntesis".

Reacciones secundarias. Además de las reacciones señaladas en los distintos casos, y con más o menos alcance según las condiciones de la operación, tienen lugar también las siguientes:

$$CO + \tfrac{1}{2}\ O_2 \dashrightarrow CO_2 + 67\ \text{kcal} \qquad [4]$$

$$CO + 3\ H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + 49\ \text{kcal} \qquad [5]$$

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\ H_2O + 42\ \text{kcal} \qquad [6]$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \dashrightarrow H_2O + 57\ \text{kcal} \qquad [7]$$

En todas tiene influencia manifiesta y favorable la presión.

14.6.3 Factores que influyen en el resultado de la gasificación

La composición del gas resultante depende de los factores que afectan al equilibrio y a la velocidad de la reacción heterogénea gas-carbón y, naturalmente, del comburente utilizado: la temperatura del proceso, la reactividad del sólido y su tamaño de grano, el tiempo del contacto comburente-combustible, el comburente de gasificación empleado y la presión.

La temperatura gobierna los distintos equilibrios apuntados. El de Bouduard que es la clave para la reducción del CO_2, formado inicialmente:

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\ CO - 41\ \text{kcal}$$

está desplazado hacia la formación de óxido de carbono para temperaturas elevadas, como se deduce de la expresión:

$$\log k_p = 9{,}1106 - (8841{,}7/T)\ ;\ k_p = p^2_{CO}/p_{CO}$$

que permite conocer las concentraciones *de equilibrio* del gas pobre, en función de la temperatura. A 1000°C la reacción es completa. A 650°C es de un 50%. También influye favorablemente la elevación de la temperatura en la conversión del vapor por la reacción

$$C + H_2O \dashrightarrow CO + H_2$$

lo que aumenta el rendimiento de la gasificación porque crece la relación CO/H_2 en los productos del gasógeno. La figura 14.9 representa las distintas composiciones del gas de agua en función de la temperatura del proceso (calculadas).

De *la reactividad del carbón* depende la velocidad de la reacción de Bouduard y en función de ésta variará el tiempo de contacto carbón-aire necesario para llegar al equilibrio.

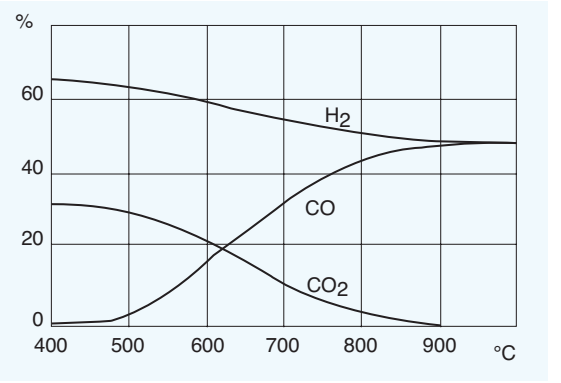


Figura 14.9 Composición del gas de agua en función de la temperatura.

El tamaño de los gránulos de carbón a gasificar condiciona la homogeneidad del lecho, íntimamente relacionada con la mécanica de la marcha del gasógeno. A medida que aumenta el tamaño de grano la altura del lecho debe ser mayor para conseguir una buena gasificación, y al aumentar la altura de lecho crece la dificultad para su homogeneización y la pérdida de carga. Los "finos" además de contribuir a la mayor pérdida de carga de los gases, dan compacidad al lecho y originan la formación de canales y escorias. La presencia de un amplio espectro de tamaños de grano origina la formación de puentes de carga, con la consiguiente complicación de la descarga de cenizas y escorias.

El tiempo de residencia del comburente se calcula por el cociente entre el volumen del gasógeno, V, y la velocidad de alimentación del comburente, F. Expresados en función de la sección del gasógeno, A, de la altura del lecho de carbón, L, de la velocidad de paso del gas, u, del coeficiente de porosidad, ϵ, e introduciendo un coeficiente de reactividad, r, resulta:

$$\theta = \frac{V}{rF} = \frac{AL}{rAu\epsilon} = \frac{L}{ru\epsilon}$$

Elevar la producción, u, en un determinado carbón (r y ϵ constantes), es a costa de aumentar proporcionalmente L, lo que implica aumento de las pérdidas de carga (por los dos conceptos) y aparición de productos secundarios, como CH_4. La fórmula se puede utilizar para medir la reactividad de un carbón.

Del *comburente* empleado, ya se dijo antes, depende la presencia de nitrógeno y de hidrógeno en los productos del gasógeno. El empleo de exceso de vapor origina la producción de más hidrógeno a expensas del CO, y como el calor radiado por la llama del monóxido es 2,4 veces el radiado por otra llama de hidrógeno del mismo tamaño, es evidente que se perderá efectividad en la transmisión de calor, si el gas se ha de emplear como combustible.

De *la presión* depende también la composición del gas, pues según las reacciones [5] y [6], su elevación tiende a metanizar el gas final a costa del H_2 y del CO.

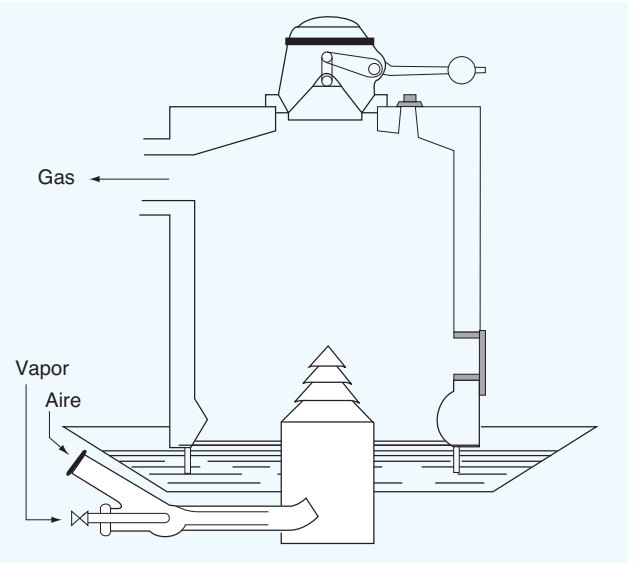


Figura 14.10 Gasógeno de cuba (lecho fijo).

14.6.4 Técnica de la gasificación

Los problemas que plantea la técnica de la gasificación son de tres órdenes:

a) Fijar las condiciones cualitativas en que se ha de realizar una gasificación con el fin de obtener un gas de composición determinada.
b) Adecuada dosificación del comburente o comburentes y determinación del volumen de productos y residuos que aparecerán en el proceso.
c) Elección del aparato (sistema de contacto gas-carbón) más adecuado.

El criterio para lo primero se ha de buscar en los conocimientos teóricos expuestos sobre la influencia de los distintos factores que condicionan la gasificación; para el segundo, en los balances de materia y de energía del gasógeno. La elección del aparato —gasógeno— puede hacerse entre tres tipos, basados en la clase de contacto gas-sólido.

Los *gasógenos de lecho fijo* son aparatos en los que el carbón forma una capa que constantemente se va renovando por adiciones efectuadas por la parte superior, mientras por la inferior salen cenizas. En el aparato de la figura 14.10 puede verse cómo las cenizas descargan sobre una artesa con agua; ésta se vaporiza y el vapor es absorbido por el gasógeno, con lo que se suaviza la temperatura de la zona más exotérmica y se ahorra vapor de agua. En este tipo de gasógeno, el calentamiento gradual del carbón al descender provoca la destilación de los volátiles, si los hay.

Los *gasógenos para polvo* son los equivalentes a los tostadores "flash" estudiados con motivo de la tostación de sulfuros (Cap. 9). Un modelo interesante es el de Koppers-Totzek, que puede verse en la figura 14.11. El grano en transformación si-

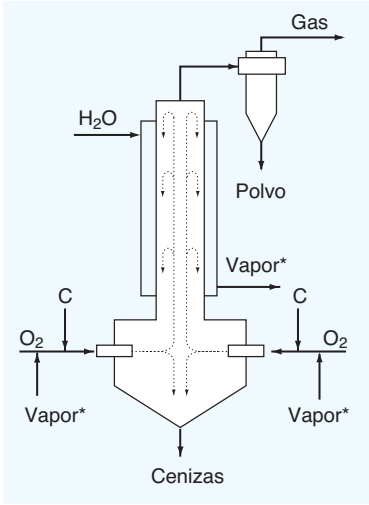


Figura 14.11 Gasógeno para carbones pulverulentos. KOPPERS-TOTZEK.

gue un camino ascendente, y al descender, agotado, por la zona de la pared de la chimenea vertical, altera la quietud de la capa de tránsito gaseosa y eleva la transmisión del calor al manto de agua que rodea la chimenea. Se produce así vapor con buen rendimiento, que se utiliza en la gasificación. Este sistema va bien para carbones muy fusibles, como son los pulverulentos (constituidos por mucho fuseno). Si hay volátiles, se craquean por la brusquedad de la calefacción.

Los *gasógenos de lecho fluidizado* se emplean para tamaños intermedios y son de gran producción. En el sistema de la figura 14.12 se emplea un sólido —bolitas de corindón aglomerado— para poder forzar la proporción de vapor de agua/aire hacia zonas claramente endotérmicas. El complemento calorífico lo aporta al lecho de gasificación 1 el corindón recalentado en 2, por combustión. Los humos de esta combustión producen el vapor de agua que se emplea en 1. También aquí la calefacción es brusca y los volátiles se craquean en el lecho.

Hay gasógenos especiales adecuados para trabajar a presión, con lo que se tiene un gas de gran poder calorífico por su elevada riqueza en CH_4.

14.6.5 Aplicaciones quimicoindustriales de los gases de gasificación

No se puede hablar de gas de gasificación, sino de *gases*, pues según las condiciones de trabajo se pueden obtener composiciones de muy distinto tipo:

a) Gasificación con O_2: CO
b) Con aire: $CO + N_2$
c) Con $O_2 + H_2O$: $CO + H_2$
d) Con aire + H_2O: $CO + H_2 + N_2$ (simultánea)
e) Con aire y H_2O: $CO + N_2$ y, separadamente, $CO + H_2$ (sucesiva)
f) A presión se alcanzan altos contenidos de CH_4, y más con catálisis.

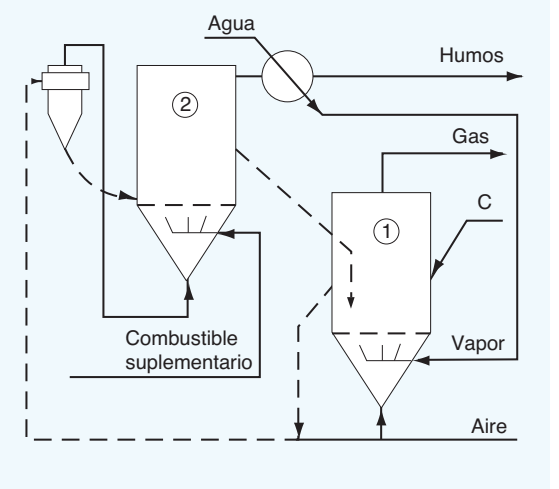


Figura 14.12 Gasógeno de lecho fluidizado con circuito de inertes (DORR).

Además, en todos los casos habrá que contar con que el gas arrastra polvo y alquitrán y que tendrá tiocompuestos SHR, S_2C, SCO, y SH_2, por el azufre del carbón, más CO_2 y CH_4 producidos en reacciones secundarias.

La mezcla gaseosa puede ser materia prima de *síntesis química* —lo que se tratará más adelante— o *combustible*.

Su empleo como combustible es a menudo más ventajoso que la combustión directa del carbón, aunque el poder calorífico potencial total de los gases de gasificación es sólo del 60 al 80% del carbón de partida[1].

Este contrasentido aparente se explica porque:

1º Es posible una *mejor mezcla* de comburente y combustible, lo que facilita el control de la combustión y permite trabajar con menos exceso de aire sin perjuicio de llegar a una combustión completa.

2º Permite obtener *temperaturas elevadas* por aprovechamiento regenerativo del calor de combustión, tanto más si el gas es de gran poder calorífico por haber sido metanizado.

3º Ofrece una mayor *limpieza en el trabajo* y no se contamina el producto tratado.

4º Se puede *precalentar* no sólo el comburente sino también el combustible (por ejemplo, en sistemas regenerativos).

5º Los gases de combustión no contaminan el ambiente (SO_2) por ausencia de S en el gas.

[1] El rendimiento de gasificación es la relación entre el poder calorífico del gas y el poder calorífico (superior) del carbón del que procede. Así resulta:

$$\eta = \frac{\frac{\text{m}^3\text{ de gas}}{\text{kg de carbón}} \cdot \frac{\text{kcal}}{\text{m}^3\text{ de gas}}}{\frac{\text{kcal}}{\text{kg de carbón}}}$$

Se insiste nuevamente en el interés con que se consideran hoy las gasificaciones a metano, a presión, para obtener un gas (S.N.G. = "substitute of natural gas") de alto poder calorífico (9000 kcal/m^3) y no contaminante.

Cualquiera que sea la aplicación que se dé a los gases, hay que depurarlos, eliminando polvo, alquitrán y compuestos de azufre.

Las materias en suspensión se retienen mecánicamente por cambios de dirección, borboteo, etc, o con electrofiltros.

Los vapores se lavan con aceites de alquitrán, que disuelven el benceno, naftaleno y otros hidrocarburos volátiles, y de cuya disolución se recuperan luego por destilación.

La eliminación de los compuestos de azufre y del cianhídrico se logra de muy diversas maneras. En ocasiones, el azufre orgánico se convierte primero, catalíticamente, en SH_2 cuya eliminación del gas es más fácil:

$$SCO + H_2O \dashrightarrow SH_2 + CO_2$$
$$S_2C + H_2O \dashrightarrow SH_2 + CO_2$$

Después se completa la desulfuración de varios modos:

Desulfuración seca. Mediante "masas" Lamming o Lux —virutas o serrín húmedos e impregnados de $Fe(OH)_3$— con lo que se retiene el SH_2 como sulfuro complejo de hierro. La masa agotada se regenera por tostación, recuperándose el SO_2 como SO_4H_2. Los compuestos de cianógeno se pueden separar por extracción acuosa alcalina, como ferrocianuros, antes de la tostación.

Desulfuración por adsorción. Muy poco utilizada.

Desulfuración por absorción con líquidos. La absorción-desorción se practica en columnas. Como absorbentes se han propuesto entre otros:

- Método Staamijnen-Otto. Soluciones ferricianuradas, que se reducen por el SH_2 y se regeneran liberando S por oxidación con aire.
- Método Tylox. El SH_2 se absorbe con solución de tioarsenito, que pasa a tiosulfoarsenito, del cual regenera al absorbente y se precipita S por oxidación.
- Método Girbotol. Absorbe con disolución acuosa de etanolaminas, que retienen también el CO_2 y el CNH.
- Método Rectisol. El absorbente es solución de hidróxidos metálicos. Retiene también CO_2 y CNH.
- Método Alcazid. El absorbente es solución acuosa de sales alcalinas de ciertos aminoácidos, que se regeneran al elevar la temperatura, desprendiendo los absorbatos. Se eliminan también el CO_2 y el CNH.
- Método Katasulf. No se ha llegado a industrializar por las impurezas de tiosulfito y tetrationato del sulfato amónico final:

$$SO_2, CNH \longrightarrow SO_2 + CO_2 + H_2O + NH_3$$

absorción con disolución de NH_3

$$SO_4(NH_4)_2 + S \longrightarrow SO_3(NH_4)_2 + SO_3HNH_4 \text{ (disolución)}$$

Por filtración se separa el S de la disolución de sulfato amónico, que se cristaliza para emplear éste como fertilizante.

14.6.6 Industrias químicas derivadas del CO

Las aplicaciones quimicoindustriales más destacadas del CO son las siguientes[1]:

14.6.6.1 Obtención del fosgeno

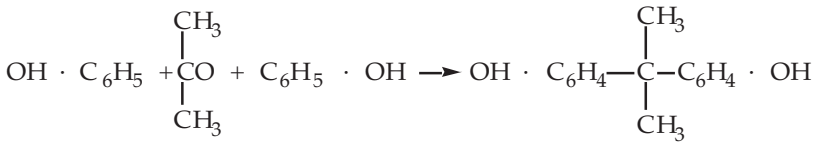
Se utilizó en 1918 como gas asfixiante-vesicante. Se obtiene por la reacción:

$$CO + Cl_2 \longrightarrow CL_2CO + 26\ kcal$$

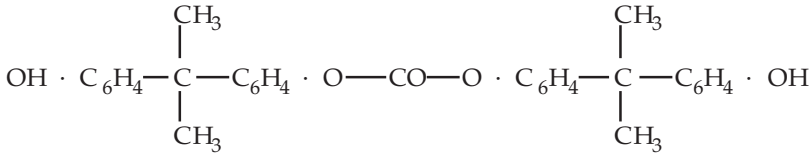
Los gases mezclados (CO y Cl_2) se conducen a través de varios lechos en serie de coque (125°C). Del gas resultante se condensa el fosgeno; los gases residuales se lavan con $Cl_4C_2H_2$ para recuperar más fosgeno, y luego se pasan por lechos de carbón activo (activado con As) para agotar el fosgeno, pues la gran toxicidad hace peligrosa la descarga a la atmósfera de los gases residuales si no se toman grandes precauciones.

Se utiliza el fosgeno para la obtención de:

- Cloruros anhidros (Al, W, Ta, Ti, Zr, Ce, etc.) por reacción con los óxidos correspondientes.
- Resinas "policarbonato". Primero se obtiene el "bisfenol-A":



que reacciona con el Cl_2CO para dar el monómero:



- Síntesis de colorantes de la serie del trifenilmetano: violeta de metilo, etc.
- Síntesis del éster metílico del ácido clorocarbónico (con metanol)

$$CH_3O{-}Cl_2C{-}OCH_3$$

utilizado como plaguicida.

- Síntesis de diisocianatos.

[1] Se hace notar que el CO de partida puede proceder de la gasificación de hidrocarburos, no precisa y exclusivamente de carbones. Si se trata aquí es por razones de distribución de texto.

14.6.6.2 Obtención del formiato de metilo

Se produce por reacción con metanol, en autoclave a 200 atm, en presencia de sodio:

$$CO + CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3$$

El éster se puede convertir en formamida, con NH_3 a presión de 5 atm y 50°C:

$$HCOOCH_3 + NH_3 \longrightarrow HCONH_2 + CH_3OH$$

14.6.6.3 Obtención de formamida

Se obtiene según la siguiente reacción:

$$CO + NH_3 \longrightarrow HCONH_2$$

La formamida es líquida y tiene gran aplicación como disolvente y absorbente (depuración de C_2H_2 petroleoquímico). Por deshidratación catalítica da CNH y por descomposición con SO_4H_2 ácido fórmico. Pero uno y otro se obtienen mejor por otros métodos.

El CNH por combustión de mezclas de CH_4 y NH_3, y el HCOOH según se indica a continuación.

14.6.6.4 Obtención de ácido fórmico

Primero se obtiene la sal sódica con disolución NaOH muy concentrada, a 200°C y 10 atm.

$$CO + NaOH \longrightarrow HCOONa$$

Acidificando la solución resultante se libera el fórmico, que se recoge aparte por destilación.

Calentando a 375°C el formiato se obtiene el oxalato sódico.

14.6.6.5 Obtención de carbonilos

Por reacción directa en caliente. Los carbonilos, volátiles, destilan y se recogen fuera. El de Fe es antidetonante. Por descomposición dan los metales correspondientes en forma pulverulenta (metalurgia de polvos, catalizadores, etc.).

14.6.6.6 Negro de gas

El CO se comprime a 200 atm y pasándolo por una columna con catalizador de hierro se descompone en $C + CO_2$: el C (negro de gas, análogo al negro de humo) se separa por electrofiltración, y el ($CO_2 + CO$) restante se pasa por un lecho de carbón al rojo para transformar el CO_2 en CO nuevamente.

14.6.6.7 Productos de carbonilación

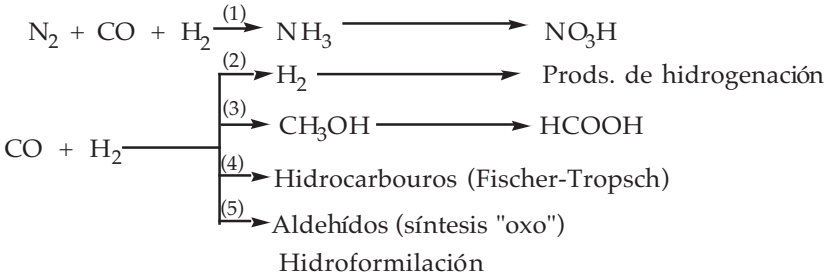
Los más importantes son el ácido acrílico y los acrilatos, materias polimerizables, que se producen por "carbonilación" del acetileno:

$$C_2H_2 + H_2O + CO \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOH$$
$$C_2H_2 + ROH + CO \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOR$$

14.6.7 Industrias derivadas de la mezcla CO + H_2[1] transformada en H_2

Si la fase exotérmica de la gasificación se ha realizado con aire u oxígeno de apreciable contenido en N_2, en el gas de síntesis aparecerá ese nitrógeno. Hay veces que el N_2 no molesta en el gas de síntesis, y otras en que su presencia es deseada, cual es el caso de que la mezcla se vaya a emplear para la síntesis del NH_3. En tal caso, la conversión con H_2O del CO a $H_2 + CO_2$ y posterior absorción de éste conduce a la mezcla binaria de $N_2 + H_2$ que se emplea para la síntesis del NH_3, generalmente añadiendo más H_2 para alcanzar la necesaria proporción 1 N_2/3 H_2 en volumen. Como ambos procesos de *conversión* y *descarbonatación* se van a tratar para el gas no nitrogenado, no se consideran aquí.

En conjunto, se tiene el siguiente cuadro de aplicaciones de gas de síntesis:



Las transformaciones (1) y (2) se fundamentan en la conversión y descarbonatación de la mezcla, lo que se estudia seguidamente.

14.6.7.1 Conversión del CO

La reacción de conversión del CO con H_2O vapor para obtener hidrógeno:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 10 \text{ kcal}$$

es lenta. Para activarla hay que calentar, pero con la temperatura se desfavorece el equilibrio (es exotérmica). La presión, por otra parte, no tiene influjo alguno sobre el equilibrio. La solución está en emplear un catalizador, que será tanto mejor cuanto mayor "velocidad superficial" permita a la menor temperatura posible. Con la expresión

$$\log k = (2232/T) + 0{,}0836 \log T + 0{,}00022\, T + 2{,}508$$

se puede calcular la proporción de CO en el gas convertido.

Los catalizadores usuales (Fe_2O_3 activado con Cr_2O_3, sobre soporte de Kieselguhr) trabajan entre 350-500°C (k varía entre 20-5) con lo que el gas convertido queda con aproximadamente un 2% de CO (depende de la concentración de H_2O). Parece que se han conseguido en Inglaterra catalizadores de conversión que pueden trabajar a 130°C.

[1] Una vez más se recuerda que la mezcla CO + H_2 se obtiene hoy por vía petroleoquímica, "reformando" gases o naftas con vapor de agua (véase el capítulo 13).

Esta concentración del 2% de CO no es tolerable cuando el gas se destina a NH_3, pues se perjudica el catalizador de esta síntesis, por lo que hay que eliminar dicho CO hasta reducirlo a unas 100 ppm. Mediante la reacción de metanización catalítica el CO se convierte en CH_4, que en pequeña proporción no perjudica la síntesis del NH_3:

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + 51{,}9 \text{ kcal}$$

La metanización está favorecida por la presión (reducción de volumen 2/1) por lo que se trabaja a la presión de síntesis del NH_3, que es de varios cientos de atmósferas.

Técnicamente la dosis de CO está condicionada por la temperatura más baja a que pueda trabajar el catalizador y la proporción (exceso) de vapor de agua que se ponga. Cuanto más vapor menos CO, pero mayor gasto.

Sea un gas con 36% CO, 40% H_2, 20% CO_2, 4% N_2 (suma 100) que se mezcla con n veces su volumen de vapor de agua. Sea x el tanto por ciento de CO en el gas convertido. La composición del gas resultante será:

Tanto por 100 CO = x

$$\begin{aligned} H_2 &= 40 + (36 - x); \\ CO_2 &= 20 + (36 - x); \\ H_2O &= 100\,n - (36 - x); \\ N_2 &= \text{diferencia a 100 de la suma de los anteriores.} \end{aligned}$$

Aplicando la ley de masas:

$$k = \frac{(56 - x) \cdot (76 - x)}{x \cdot (100n - 36 + x)}$$

con cuya expresión y la función $\log k = f(T)$ se puede establecer la dependencia entre concentración de CO y la proporción de vapor de agua.

La figura 14.13 es un esquema de una instalación de conversión con catálisis en dos etapas.

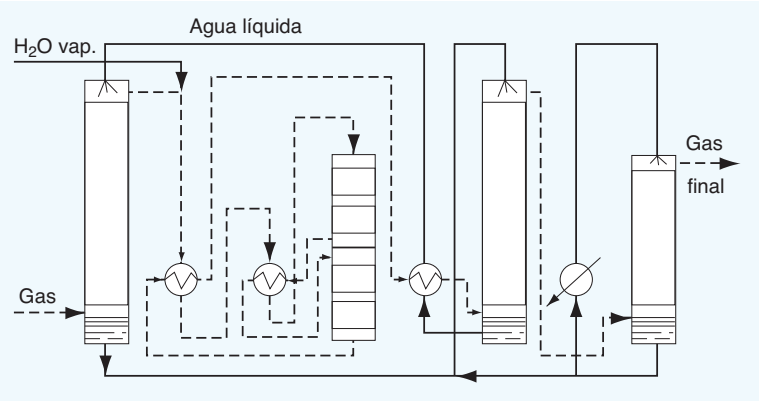


Figura 14.13 Instalación de conversión.

Posteriormente a la conversión, se priva al gas de CO_2.

La descarbonatación se realiza por absorción. Son muchos los procedimientos utilizados, y la elección entre ellos depende del tamaño de la instalación, el origen del gas de síntesis, la concentración de CO_2, etc.

Se pueden citar los siguientes:

1º Absorción con agua fría a presión (125 atm). Parte de la energía de compresión se recupera en turbinas, al descomprimir.

2º Absorción con líquidos básicos, como lejías de CO_3K_2, a veces activada con adiciones de arsénico (proceso Gianmarco-Vetrocoke) u otros catalizadores, etanolaminas, etc.

3º Absorción con otros disolventes, como acetona (proceso Hidrocarbon Research, para gases muy cargados de CO_2), carbonato de propilo, triacetato de glicerina y acetatos de butoxidietilenglicol y de metoxitrietilenglicol.

En todos los casos el absorbente se regenera eliminando el CO_2 disuelto al elevar la temperatura y/o disminuir la presión.

El CO_2 subproducto no siempre se aprovecha, por falta de mercado. Si se le aprovecha, se purifica —por comprensión y enfriamiento— para destinarlo a bebidas carbónicas, a síntesis químicas o a producción de "hielo seco" (mucho frío, poco volumen, no queda residuo al evaporarse).

Como materia prima química tiene su principal aplicación en la fabricación de urea y las síntesis "semioxo".

Para las síntesis según las direcciones (3) , (4) y (5) —citadas al comienzo de la sección 14.6.7— se necesitan proporciones determinadas de H_2/CO que no suelen bajar de 2/1. Se logran, en cada caso, corrigiendo la relación bruta del gas producido por el gasógeno —que a 1000°C es aproximadamente 1/1— mediante la conversión precisa de CO, según se acaba de exponer.

14.6.7.2 Síntesis del amoníaco

La síntesis del amoníaco constituye uno de los pasos más transcendentales de la Química Industrial. Resolvió de manera definitiva en 1912 el problema social de la fijación del nitrógeno atmosférico[1], lo que permite disponer no sólo de NH_3, sino de NO_3H, urea, NH_2-NH_2, NH_2OH, CNH, etc., sin los que sería inconcebible el nivel de posibilidades actual en abonos, explosivos, plásticos, fibras, propergoles, etc.

Sólo para fertilizantes, los consumos mundiales de nitrógeno crecen "explosivamente" (en millones de toneladas):

1900.....	0,3	1961.....	12
1920.....	1,1	1980.....	60
1930.....	1,7	1990.....	76
1940.....	2,8	2000.....	90 (?)

La industria española fija alrededor de ochocientas mil toneladas/año.

[1] Las otras vías son: a) cianamida cálcica; b) formación de nitruros (que por hidrólisis dan NH_3); c) combustión del aire para dar NO y luego NO_3H. De todas ellas, la mejor, hasta hoy, es la síntesis del NH_3, que es la que se ha impuesto industrialmente, con el H_2 más barato, que es el obtenido por conversión del gas natural (CH_4).

La materia prima es la mezcla $N_2 + H_2$ muy pura (sin S, O_2, CO, CO_2 que puede perjudicar al catalizador). Mediante la reacción:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 + 24\ \text{kcal}$$

se convierte en NH_3. La reacción necesita un catalizador que trabaje a la menor temperatura posible y aprovechar el influjo favorable de la presión sobre el equilibrio, para mejorar el grado de conversión.

El cálculo del rendimiento se puede establecer con bastante aproximación teniendo en cuenta que x es la fracción molar de NH_3 y P es la presión total:

$$p_N + p_H = P - p_A = p - xP = P\,(1 - x)$$
$$p_N = P\,(1 - x)/4;\ p_H = 3/4\,[P\,(1 - x)];\ p_A = xP$$

o sea que

$$k_p = p_A / p_N^{0,5} \cdot p_H^{1,5} = (16/\sqrt{27}) \cdot (x/P(1-x)^2)$$

en la que

$$\log k_p = (2890\ T) - 6{,}134 \qquad \text{(HABER, 1914)}$$

La catálisis *no es* de hidrogenación; los catalizadores más aptos son los capaces de formar *nitruros,* hay que buscarlos en los metales de transición (de varias valencias, con espectro de muchas rayas, de propiedades magnéticas, segunda capa electrónica incompleta y completable con los electrones de la primera). En orden de labilidad del nitruro están: W, Os, Fe, Mo, U[1]. Por razones económicas, por las propiedades intermedias y su insensibilidad a las trazas de O_2 que puede llevar el gas de síntesis, se utiliza el Fe (el óxido de Os es volátil; el de U irreducible).

El inconveniente del catalizador de hierro es que por la alta temperatura a que ha de trabajar[2], la forma cristalina estable a baja temperatura se transforme en otra (hierro $\alpha \longrightarrow$ hierro γ) más compacta, que dificulta la adsorción reactiva. Esto se evita estabilizando con Al_2O_3 el óxido de hierro —que por reducción con los propios gases de síntesis da lugar al catalizador—. El Al_2O_3, irreducible, hace de "estampidor" de la estructura del Fe formado a baja temperatura. La activación de la superficie se consigue con adición de óxidos alcalinos.

El CO en el gas de síntesis es peligroso porque destruye el catalizador dando $Fe(CO)_5$, volátil, que escapa del tubo de reacción. El CO_2, porque carbonata el activador alcalino. El S (sulfato, etc.) porque forma SFe, inactivo.

El catalizador es hoy un problema tan resuelto que el coste de su paulatina destrucción no es superior a un 0,5% del coste del amoníaco.

La figura 14.14 representa la disposición moderna del lecho catalítico para ser atravesado radialmente por los gases. Obsérvense los caminos de los flujos de recirculación y de alimentación para evitar el recalentamiento de la masa catalítica. Esta disposición ha permitido construir unidades de síntesis capaces para 1000 t NH_3/día

1 Estos metales no dan nitruro, en las condiciones de síntesis, con el N_2, sino con el NH_3, formando combinaciones de superficie, no estequiométricas (BRUNAUER, EMMET).

2 Si el catalizador es efectivo, la conversión es alta y, consecuentemente, también la temperatura sobre el catalizador.

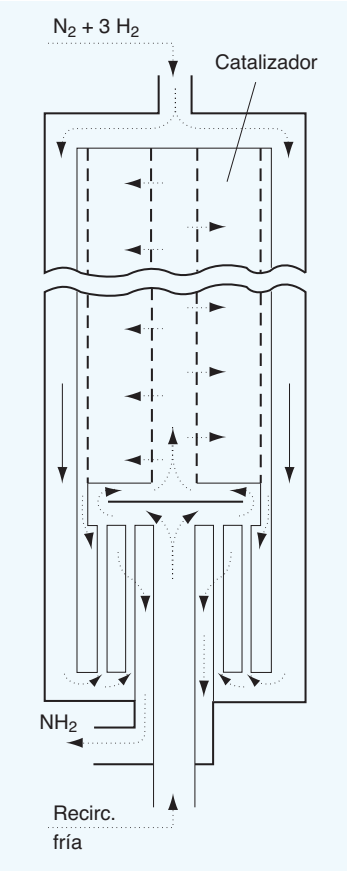


Figura 14.14 Tubo de catálisis de NH_3, con flujo radial.

o más. Hace 25 años sólo se podían construir de 1/8 de tal capacidad. De esta manera, un aumento de la escala ha reducido en la industria del NH_3 los costes de capital, que eran —y son— una de las mayores partidas del coste de producción.

En esencia, el flujo radial da menos pérdida de carga, lo que hace que el catalizador pueda ser de grano menor y mayor la velocidad espacial, siempre limitada por la caída de presión. El menor tamaño de partícula permite también ahorrar masa catalítica.

Las instalaciones de fabricación de NH_3 responden a esquemas muy sencillos: compresión del gas, tubo de catálisis, condensación del NH_3 formado y recirculación de los gases. El diseño actual, al permitir muy poca pérdida de carga de los gases, puede aprovechar las ventajas —menor inmovilización, mayor rendimiento de los compresores centrífugos respecto de los de émbolo-cilindro.

La figura 14.15 representa una instalación de tipo moderno. Los datos del cuadro corresponden a los puntos numerados en la misma.

La instalación de la figura trabaja a 150 atm; por ello, el grado de conversión —como puede deducirse por el cálculo anterior— no es muy elevado y la concentración de NH_3,

	①	②	③	④	⑤
H_2, m %.....	74,25	63,75	56,77	–	–
N_2, m %.....	24,25	21,25	18,92	–	–
NH_3, m %.....	0,0	3,0	11,35	–	–
Ar + CH_4, m %.....	1,0	12,0	12,96	–	–
P, atm.....	–	150	–	142	–
T, °C.....	–	30	155	27	– 15
Flujo, kmol/h	–	32 600	30 158	–	–

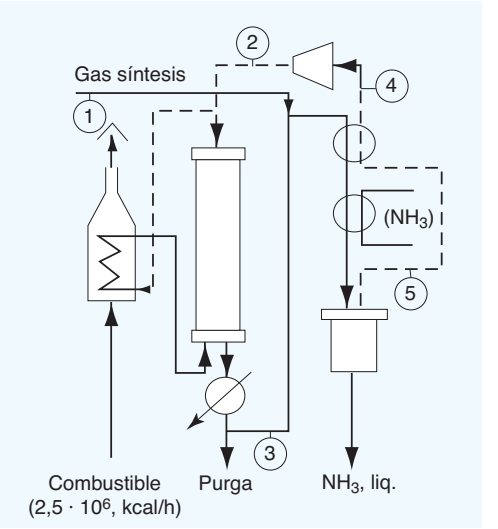


Figura 14.15 Instalación para 1000 t NH_3 día

no es alta. Para condensar el amoníaco se acude a una refrigeración con amoníaco líquido [(NH_3) en la figura]. La disyuntiva en la elección de presión para la síntesis ha de manejar estos elementos.

La alta presión da más conversión, más capacidad y más concentración de amoníaco, y puede condensarse una cantidad sustantiva del mismo con un simple enfriamiento de los gases con agua, sin necesidad de equipo frigorífico. En contra de la alta presión está el consumo mayor de energía —aunque no es lineal, como se sabe, sino que varía con el logaritmo del cociente de las presiones, aproximadamente— y las mayores dificultades constructivas que hacen inaprovechables las ventajas del compresor rotatorio.

Los métodos a alta presión más conocidos son los de Claude (1000 atm) y Casale (800 atm). A media presión (200-400 atm) trabajan las instalaciones de Haber-Bosch (las primeras), ICI, NEC y Fauser. A baja presión hay un método llamado de UHDE (95 atm).

En Francia inició hace tiempo Basset unas investigaciones a altísimas presiones (>2500 atm). Parece ser que el rendimiento de la síntesis aumenta así con la temperatura, hasta llegar a un máximo del 70% a unos 720°C y luego desciende. A 4500 atm, el máximo se produce a 850°C y es del 90%. Todo esto, *sin necesidad de catalizador*. Para su aplicación práctica se han hallado dificultades insalvables en los materiales de construcción del reactor y los compresores.

Otro problema que preocupó hace pocos años era la recuperación masiva del gran calor de reacción. Esto tiene interés cuando se trabaja a mayores temperaturas (400-500°C), cual ocurre en los métodos citados más arriba, pero no cuando se siguen las tendencias actuales, pues en el cuadro anejo a la fig. 14.15 puede verse que la temperatura (155°C) es ya poco incitante a la recuperación.

La orientación actual de la industria del NH_3 es hacia las grandes capacidades (> 1000 t/día) para aprovechar la economía de escala y el empleo de gas natural como generador del gas de síntesis. A partir de 600 t/día ya son utilizables los compresores centrífugos,

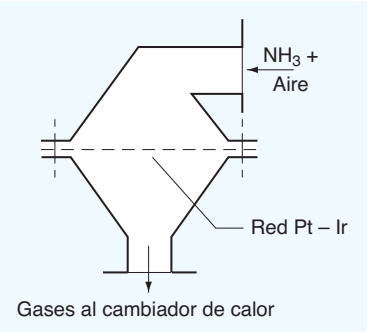


Figura 14.16 Convertidor de NH_3.

mucho más económicos que los de émbolo. Lo citado y el cambio de materia prima —gas de carbón por gas de reformado petrolquímico y luego por gas natural— explica el descenso impresionante del coste del NH_3 en los últimos años. También se ha propuesto la obtención de agua pesada como subproducto[1].

Las industrias químicas más importantes derivadas del NH_3 son las del NO_3H y la de la urea y derivados.

Ácido nítrico

Hasta los años de la Primera Guerra Mundial se obtenía por descomposición con SO_4H_2 del NO_3Na natural (Chile). Poco después de ponerse en práctica la síntesis del NH_3 se comenzó a obtener por oxidación catalítica de éste, con aire u O_2 [2] . Las reacciones posibles son:

$$2\ NH_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow N_2 + 3\ H_2O + 150\ kcal \quad [1]$$
$$2\ NH_3 + 4/2\ O_2 \longrightarrow N_2O + 3\ H_2O + 126\ kcal \quad [2]$$
$$2\ NH_3 + 5/2\ O_2 \longrightarrow 2\ NO + 3\ H_2O + 107\ kcal \quad [3]$$

y la secundaria:

$$2\ NH_3 + 3\ NO \longrightarrow 5/2\ N_2 + 3\ H_2O + 215\ kcal \quad [4]$$

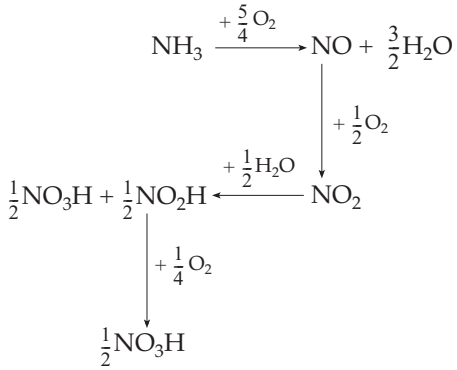
Operando a temperaturas inferiores a 700°C, se elimina la [1] y la [4] es mucho más lenta que la [3] —que es la que importa—, así que operando con tiempos de contacto pequeños la [4] puede no tener lugar. La eliminación de la [2] se consigue mediante un catalizador, que es platino brillante, que se dispone en forma de red —hilo de 0,04 mm, 3600 mallas/cm^2, Pt iridiado— sobre la que se sopla la mezcla gaseosa $NH_3 + O_2$ a gran velocidad. De esta manera los tiempos de contacto son de $3 \cdot 10^{-4}$ s, con lo que se consigue una transformación del 96 al 99%. La figura 14.16 representa un convertidor de NH_3.

[1] Véase *Chim. et Ind. 93* (2) 99 (1965).

[2] De las mismas fechas es el intento de producir NO por combustión del aire. Esta vía no ha prosperado, realmente, frente a la del NH_3; quizá ahora, empleando para la combustión del N_2 energía nuclear, o utilizando el NO subproducto de la producción de energía por métodos magneto-hidrodinámicos ("plasma") se pueda plantear una situación nueva en el plano de la fijación del nitrógeno (véase Cap. 3).

La temperatura ha de regularse convenientemente —por la velocidad de los gases y su temperatura inicial— pues de ella depende la mayor o menor pérdida de Pt por volatilización. Normalmente se consumen de 2 a 4 g Pt/t NO_3H producido. De todas maneras el 75% del coste de producción del NO_3H está representado por el coste del NH_3; el grado de conversión es, pues, el factor de más peso en la fabricación.

Los gases se llevan después a cambiadores de calor para que el NO pase a NO_2 y luego se ponen en contacto con agua o lejías alcalinas para producir NO_3H o nitratos. En conjunto resulta:



En resumen:

$$NH_3 + 2\,O_2 \longrightarrow NO_3H + H_2O$$

El ácido que se obtiene es de un 55% de NO_3H.

Modernamente se ha propuesto trabajar a presiones "medias" (3-4 atm) o "altas" (7-8 atm) porque la velocidad de oxidación es mayor, la absorción es más fácil y el tamaño de la instalación, menor —abunda el acero inoxidable—. Además el trabajo de compresión se recupera en gran parte (véase la figura 14.17) mediante la expansión en turbina; el déficit de energía se compensa con aportación de vapor a una de las turbinas —la tercera en la figura— que trabajan en enlace coaxil. El ácido de presión es algo más concentrado —el 60% aproximadamente—. En contra de la alta presión están las mayores pérdidas de Pt y el menor rendimiento de conversión[1].

FAUSER ha propuesto un sistema muy original: los gases de oxidación se enfrían y reoxidan, separándose 2/3 del agua de reacción, por condensación, como ácido diluido. El resto del gas se comprime a 8 atm y se condensa el N_2O_4, que por reacción con NO_3H diluido, a presión, da ácido de 98 %[2]. Así se evita la concentración del nítrico de síntesis, muchas veces necesaria para su empleo posterior. (El N_2O_4 se emplea como propergol.)

---

[1] La pérdida de catalizador Pt-Rd es unas siete veces mayor al pasar de 1 a 8 atm. Se ha propuesto captar estos metales vaporizados, condensándolos en redes de metales nobles (Au, Pd) situadas después de la catalítica. (Véase Nitrogen, nº 47. 1967.)

[2] Teóricamente nada se opone a que se pueda aprovechar la reacción:

$$N_2O_3 + O_2 + H_2O_{vap.} \longrightarrow 2\,NO_3H,$$

que da el ácido puro. (Véase *Nitrogen*, 65, mayo-junio, 1970, pág. 43.)

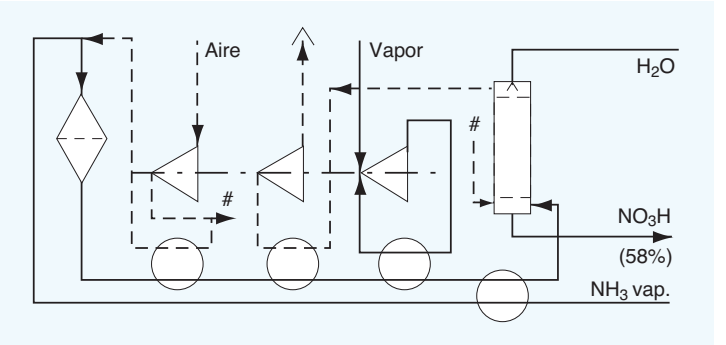


Figura 14.17 Instalación de NO_3H a presión.

La concentración del ácido nítrico se puede realizar por destilación, pero así se llega sólo a la del azeótropo del 68%, menos volátil que el H_2O. El producto de 68% se trata luego por destilación extractiva con SO_4H_2 concentrado o con disolución al 72% de $(NO_3)Mg$. Así destila un NO_3H de 100% o casi. El SO_4H_2 diluido y la disolución diluida de nitrato (60%) se concentran por evaporación, para reutilizarlos. La rotura del azeótropo con nitrato magnésico se anuncia como más barata en costes e inversiones. El profesor J. R. ALVAREZ ha estudiado la concentración con nitrato de litio.

Las aplicaciones del ácido nítrico son numerosas: por su carácter ácido-oxidante, para el decapado y el pasivado de metales; por su contenido en N, como fertilizante —sus derivados, los nitratos— ; por sus propiedades oxidantes, como agente de síntesis; por sus facultades nitrantes, para la síntesis de derivados nitrados, con interés en los campos de explosivos, plásticos, fibras, colorantes, perfumes, productos farmacéuticos, etc.

Nitrato amónico

Se utiliza como abono y como explosivo. Se prepara por reacción directa del NH_3 con el NO_3H del 60% aproximadamente. Modernamente, el método Stengel (Fig. 14.18) logra recuperar el calor de neutralización para obtener la sal fundida, fácilmente granulable. La pequeña capacidad del reactor —columna de relleno— disminuye los riesgos de una posible explosión.

También es difícil económicamente esta fabricación, pues el NO_3Am tiene, como abono, menos N que el NH_3. Sin embargo, su estado físico hace más fácil la conservación, el transporte y la aplicación a las tierras.

Hidracina

Se utiliza como reductor, pero modernamente ha adquirido importancia por su empleo como *combustible* de cohetes (propergol), por lo que luego se indica. Se prepara por las reacciones:

$$NH_3 + ClONa \longrightarrow NaOH + ClNH_2 \xrightarrow{+\,NH_3} N_2H_4 + H_2O + ClNa$$

La hidracina se prepara por destilación en forma de azeótropo (p.e.: 120°C) que luego se deshidrata con NaOH sólido y se destila en vacío.

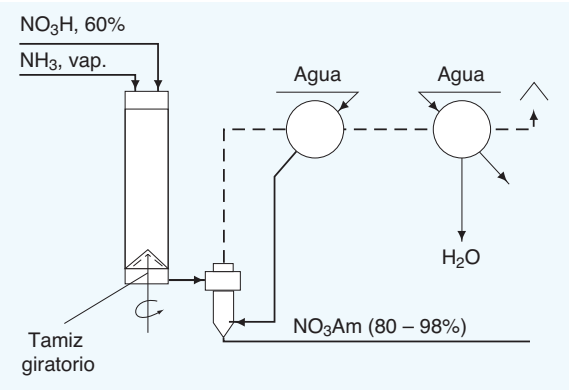


Figura 14.18 Obtención de nitrato amónico con recuperación del calor de neutralización (Método Stengel).

Los propergoles producen por combustión gases a alta temperatura y presión en un recinto del que pueden escapar por una boquilla, cuya abertura origina un desequilibrio de presiones al que se debe el empuje provocado por el escape de gases.

Si es P la presión interior, p la exterior y A la sección de la boquilla, el desequilibrio da lugar a la fuerza $F = A(P - p)$. Obsérvese que F es mayor en los "espacios exteriores", donde p llega a anularse.

Se llama "impulso específico" del sistema propulsor a la fuerza de tiro (kg) promovida por cada kilogramo de combustible quemado por segundo. O sea, que el impulso específico, I_e, se mide en segundos (en el sistema MFLT).

Se calcula I_e, *por la fórmula*:

$$I_e = \frac{1}{g}\sqrt{\frac{2k}{k-1}\,\frac{gRT}{M}\left[1-\frac{p}{p}^{(k-1)/k}\right]}$$

de la que se deduce la conveniencia de que el propergol suministre: la máxima temperatura, la máxima presión y que los productos de su combustión tengan el mínimo peso molecular. (Todo esto, aparte los requisitos necesarios para el diseño físico del recinto, toberas, etc.) k representa el cociente de los calores específicos.

Tratando de satisfacer estas condiciones se han utilizado los siguientes propergoles:

- De un solo producto líquido:

$$H_2O_2 \xrightarrow{\text{cat}} (H_2O)_g + 0{,}5\,(O_2)_g \ldots \quad I_e = 133 \text{ s}$$

$$N_2H_4 \xrightarrow{\text{cat}} (N_2)_g + 2\,(H_2)_g \ldots\ldots\ldots \quad I_e = 174 \text{ s}$$

- De dos líquidos (parejas de combustible y comburentes):

H_2, N_2H_4, NH_3, EtOH, $C_6H_5NH_2$
F, NO_3H fum., H_2O_2, N_2O_4, O_2 liq. $\Big\}$ $I_e = 311\text{-}364$ s

- De carga sólida:

  asfalto-clorato potásico (o amónico)
  caucho-clorato
  plástico orgánico-clorato
  } $I_e \approx 200$ s

  nitrocelulosa gelificada con glicerina $I_e = 230$ s

El cálculo exacto de los impulsos es complicado por los fenómenos de disociación que aparecen a la elevada temperatura de combustión[1].

Fabricación de urea

Se obtiene mediante

$$CO_2 + 2\,NH_3 \underset{}{\overset{> 130^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} NH_2 - CO - ONH_4 + 28{,}5 \text{ kcal} \qquad [1]$$

$$NH_2 - CO - O \cdot NH_4 \overset{> 130^{\circ}C}{\rightleftharpoons} NH_2 - CO - NH_2 + H_2O \qquad [2]$$

La reacción [1] es instantánea; no así la [2], muy lenta, lo que obliga a tiempos de reacción de unas dos horas. Se trabaja a casi 200 atm y unos 200°C. El resultado es un producto que contiene urea, agua, carbamato y bicarbonato amónico. La urea y el agua —disolución de urea— se extraen del sistema y se cristaliza aquella. Los gases, al descomprimir, se transforman en CO_2 y NH_3 (reacción 1) que se recuperan de varias maneras.

Por ejemplo, estos gases pueden volverse al circuito, pero al recomprimirlos se forma carbamato, etc., y pueden dar lugar a obturaciones y mal funcionamiento de los compresores. Hay varios métodos en uso para obviar esta dificultad. Uno de ellos consiste en la sencilla solución de no recircularlos y recoger los gases en ácido fosfórico, nítrico o sulfúrico, con lo que se obtienen las sales amónicas respectivas, que tienen salida como fertilizantes, junto a la urea. Otro propone separar por condensación el NH_3 y recircular CO_2 y NH_3 por separado. Otro hace la descompresión en dos etapas, separándose en la primera una proporción sustancial de NH_3 gas —que se reutiliza— y un líquido que en segunda descompresión da la disolución de urea y un gas con CO_2 y poco NH_3 que se recupera como sal amónica con SO_4H_2, etc. En otros procedimientos se recirculan todos los gases disolviéndolos en agua (Chemico) o en aceite (Grace-Pechiney).

El interés de la urea es tal que modernamente se estudia la posibilidad de industrializar la reacción descubierta por Klemenc en 1930:

$$COS + 2\,NH_3 \longrightarrow CO\,(NH_2)_2 + SH_2$$

que evita la complicación de las recirculaciones, pues es total. El problema técnico está en pasar el SH_2 a COS. Y esto parece difícil, pues para obviarlo se ha propuesto este otro ciclo

$$S + 2\,NH_3 + CO \longrightarrow CO\,(NH_2)_2 + SH_2$$
$$SH_2 + O_2 \longrightarrow S + H_2O \text{ (Claus)}$$

La mayor parte de la urea —un 80%— se destina a fertilizante, en cuyo caso debe estar exenta de biuret, que se puede formar por reacciones secundarias:

$$CO\,(NH_2)_2 \overset{> 133\,^{\circ}C}{\longrightarrow} CNOH + NH_3$$
$$CNOH + CO\,(NH_2)_2 \longrightarrow NH_2 - CO - NH - CO - NH_2$$

[1] Véase S. S. PENNER: *Chemistry Problems in Jet Propulsion*. Pergamon. 1957

La segunda aplicación, en orden de importancia, de la urea —un 12%— es para alimentación del ganado. La propia industria química consume un 8% de la producción para plásticos de condensación —con formol, furfural o resorcina— síntesis orgánicas —de la cafeína, ácido barbitúrico, etc.—, como desinfectante —en la forma compleja $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$— etc.

Ácido cianhídrico

Es producto de gran interés en la industria moderna, para obtener cianuros (metalurgia), metacrilatos y ácido acrílico (plásticos, caucho, fibras) y en galvanotecnia, fumigación y otros campos.

Hace pocos años se obtenía de la cianamida cálcica:

$$CN_2Ca + C \xrightarrow{\text{fusión}} C_2N_2Ca \xrightarrow{CO_3Na_2\ \text{dil.}} CNNa\ \text{disol} \xrightarrow{H^+} CNH$$

o por reacción del NH_3 con Na metálico:

$$\begin{aligned} NH_3 + Na &\longrightarrow NH_2Na + H_2 \\ NH_2Na + C &\longrightarrow CN_2Na_2 + H_2 \\ CN_2Na_2 + C &\longrightarrow CNNa \end{aligned}$$

Hace poco se ha propuesto la reacción catalítica del NH_3 con etileno:

$$NH_3 + CH_2 = CH_2 \xrightarrow[700\ ^\circ C]{Al_2O_2} CNH$$

con la que parece obtenerse un rendimiento del 70%, y esto la hace interesante donde haya etileno barato subproducto petrolquímico de otra producción.

Hoy el método preferido tiene por base la reacción

$$NH_3 + CH_4 \xrightarrow{1000\ ^\circ C} CNH + 3\,H_2$$

Considerada termodinámicamente resulta (para T = 600-1500 K):

$$\begin{aligned} \Delta F_{CNH} &= -30\,874 - 7{,}75\,T\ \text{cal/mol} \\ \Delta F_{NH_3} &= -12\,972 + 27{,}84\,T\ \text{cal/mol} \\ \Delta F_{CH_4} &= -21\,250 + 25{,}96\,T\ \text{cal/mol} \\ \hline \Delta F &= 65\,096 - 61{,}55\,T \end{aligned}$$

La energía libre se hace cero para T = 1050 K, que será la temperatura mínima a que hay que llevar los reactantes.

Se opera industrialmente a unos 1000°C y con hilo de Pt como catalizador, en quemadores parecidos a los del NO_3H. La temperatura se obtiene por combustión, con aire, del H_2 de la reacción, con lo que ésta resulta ser

$$NH_3 + CH_4 + 1{,}5\,O_2\,(N_2) \longrightarrow CNH + 3\,H_2O\,(+N_2)$$

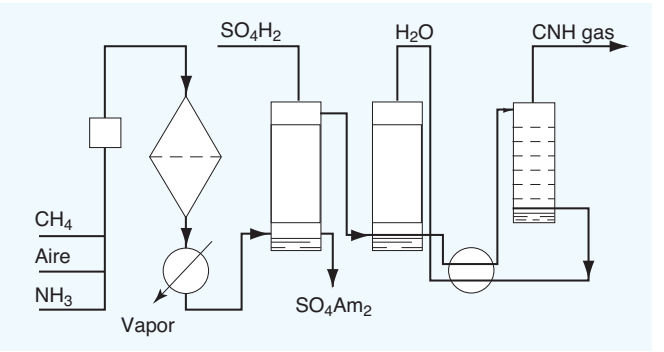


Figura 14.19 Obtención del CNH.

En la figura 14.19 se puede ver un esquema de la instalación. La toxicidad del CNH obliga a adoptar precauciones especiales. El gas a la salida del reactor tiene esta composición (moles por 100)

CNH = 5,9	CH_4 = 0,5
NH_3 = 1,6	H_2 = 0,1
CO_2 = 0,2	N_2 = 56,7
CO = 4,4	H_2O = 23,1

Se lava con sulfúrico, para recuperar amoníaco, y el CNH se extrae por disolución en agua al 1-2%; de esta disolución se libera el ácido por desorción al calentarla, y el CNH liberado se seca y licúa (p.e. = -13,2°C).

14.6.8 Industrias derivadas de la mezcla $CO_2 + H_2$

14.6.8.1 Reacciones de hidroformilación ("oxo")

Consisten en la síntesis de aldehídos por reacción catalítica de una olefina con gas de síntesis de composición molar 1:1 ($CO:H_2$):

$$R - CH = CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[(CO)]{300\ ^\circ C} R - (CH_2)_2 - CHO + R - \underset{\underset{CHO}{|}}{CH} - CH_3$$

que es un caso particular de la carbonilación. El resultado es una molécula oxigenada *con un átomo de carbono más que la olefina*. Las posibilidades de la reacción son muy grandes, por la variedad de olefinas de que puede partirse, y por la influencia de la presión—favorable— y el catalizador en el rendimiento y en el reparto de isómeros en el producto final. Parece que no influye la posición del doble enlace en la olefina de partida, y que se produce en todo caso una isomerización de la forma enol que es la que reacciona.

Generalmente, el destino de los aldehídos producidos es la hidrogenación para dar alcoholes, y/o la oxidación para ácidos; ambos se transforman en ésteres, útiles como disolventes y plastificantes.

14.6.8.2 Síntesis de Fischer-Tropsch

Llevando sobre un catalizador (Fe, Co) el gas de síntesis de composición 1:2 y 2:1 se obtiene una mezcla de hidrocarburos, que es un petróleo artificial. Este procedimiento de síntesis de hidrocarburos suministró durante la segunda guerra mundial importantes cantidades de gasolinas —0,5 millones de toneladas/año— y parafinas[1], al ejército alemán. Las reacciones se pueden representar por:

$$CO + 2\,H_2 \longrightarrow (CH_2)_x + CO_2$$
$$2\,CO + H_2 \longrightarrow (CH_2)_x + CO_2$$

Hay reacciones secundarias, unas de carácter "oxo", que dan lugar a productos oxigenados; otra es la reducción del CO a CH_4 (la ya conocida reacción de metanización).

	Presión normal ($CO : H_2 = 1 : 2$)	**Presión = 20 atm ($CO : H_2 = 1 : 1$)**
CH_4 y otros, %	18	16
Líquidos	82	84
Composición del líquido		
$C_3 + C_4$, %	13 (50% olefinas)	7 (50% olefinas)
< 290 °C	53 (35% olefinas)	40 (18% olefinas)
< 320 °C	24 (11% olefinas)	30 (4% olefinas)
Parafina	10	23

En el cuadro se pueden ver cómo varían los resultados según la presión y composición del gas inicial.

El conjunto es muy exotérmico y los reactores deben prever la sustracción adecuada del calor de reacción. La operación con el catalizador en lecho fluidizado parece haber tenido éxito, por la facilidad de eliminación del calor.

El interés que tiene este procedimiento es como fuente potencial de hidrocarburos, utilizable en un futuro de carestía o agotamiento de las reservas petrolíferas.

14.6.8.3 Metanol

La reacción de síntesis del metanol es:

$$CO + H_2 \rightleftharpoons HCOH \text{ (lenta)}$$
$$HCOH + H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \text{ (rápida)}$$

$$CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + 27{,}2 \text{ kcal (principal)}$$

La diferente velocidad de los dos procesos parciales explica por qué no aparece HCOH en el metanol.

[1] Por oxidación de las parafinas se obtuvieron ácidos grasos, que esterificados con glicerina sintética sirvieron para fabricar materias grasas (jabonería, alimentación).

Junto a la principal se dan otras varias laterales:

$$2\,CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2 + 30{,}4\ kcal \quad [1]$$

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + 51{,}9\ kcal \quad [2]$$

$$2\,CO \rightleftharpoons CO_2 + C + 42\ kcal \quad [3]$$

$$CH_3OH + H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \quad [4]$$

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH \xrightarrow{+\,H_2} (CH_3)_2CO + H_2O \quad [5]$$

y como consecuencia de la [1] y de la [3]:

$$CO_2 + 4\,H_2 \longrightarrow CH_4 + 2\,H_2O + 38{,}5\ kcal \quad [1a]$$

y como consecuencia de la [2], la [4] y la [5]:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 10\ kcal \quad [2a]$$

El equilibrio de la principal está muy poco desplazado a la derecha, tanto menos cuanto más alta sea la temperatura. Por eso, para conseguir conversiones suficientes se necesita elevar la presión, habiendo métodos que trabajan a 70 atm (AUDIBERT), otros a 200-300 atm, otro a 800 (KUHLMAN) y otros a 1000 (DUPONT).

Pero la presión favorece también la mayor parte de las reacciones secundarias, que tampoco puede obviarse con exceso de uno u otro reactivo, pues el exceso de CO tiende a favor de la [1] y [5], y el exceso de H_2 favorece las [2] y [4]. La solución práctica para conseguir un buen aprovechamiento del gas está en acudir a un catalizador selectivo y hacer que los gases pasen rápidamente a su través para dar pocas oportunidades a las reacciones secundarias.

Se emplean como catalizadores ZnO con varios activadores (Cr_2O_3, CeO, Fe_2O_3), y el cobre sobre soportes inertes, que permiten obtener, por kilogramo, hasta 9 kg de MeOH/hora.

Sin embargo, la actividad de estos catalizadores no permite trabajar a tan bajas temperaturas como fuera de desear, por lo que el equilibrio no es muy favorable, tanto más cuanto que el rápido contacto de gas-catalizador tampoco permite alcanzar el equilibrio. El resultado es un grado de conversión del 20 % y la consecuente necesidad de recircular los gases de reacción —después de condensar el MeOH— para aprovechar mejor la materia prima (se logra más del 96%).

El que sea bajo el grado de transformación facilita la eliminación del elevado calor de reacción, lo que se consigue con recorridos adecuados de los gases en el interior del tubo de catálisis, muy parecidamente a como ocurre en la síntesis del NH_3, con la que ésta tiene evidente semejanza.

En algunos procedimientos se diluyen los gases reactivos con gases inertes, para amortiguar los efectos de la temperatura y eliminar mejor el calor. En otros, se emplea un gas de síntesis con exceso de H_2 (hasta 1:5), lo que no sólo facilita la eliminación del calor sino que alarga la vida del catalizador, pues impide que sobre éste se formen depósitos carbonosos. Tal catalizador ha de ser especialmente selectivo, para evitar las reacciones [2] y [4], en particular.

Si se eleva la temperatura, se aumenta el tiempo de contacto, se fuerza la proporción de CO y los catalizadores de metales (Co, Fe) o de ZnO se activan por álcalis (Rb, Cs), el

producto de la síntesis contiene alcoholes superiores, por ejemplo: 50% de CH_4; 15 %de aldehídos, acetales y ácidos; 35% del alcoholes (16 MeOH, 10 EtOH, 10 isobutanol).

El metanol tiene un amplio campo de aplicación; como disolvente, obtención de ésteres metílicos, anticongelante y carburante. Por su precio, facilidad de transporte, ausencia de contaminación, no corrosividad e índice de octano (IO: 106) es un carburante con porvenir, ya como sustituto total o parcial de la gasolina, ya en células de combustible. El calor de combustión del metanol es de 4800 cal/g; el de la gasolina, 10 600 cal/g [1].

Químicamente es la base de productos interesantes: formol, por oxidación catalizada con Ag, con rendimiento de más de 85%.

Del formaldehído derivan:

- *Resinas de condensación* con urea, tiourea o triaminotriazol y "fenoplastos" o "baquelitas" condensado con fenol o cresoles.
- *La pentaeritrita*:

$$3\,CH_2O + CH_3CHO \longrightarrow (CH_2OH)_3\,CHO \xrightarrow[H_2O]{HCHO} (CH_2OH)_4\,C + HCOOH$$

tetraalcohol utilizado para esterificar ácidos grasos secantes (barnices). El éster del NO_3H es un explosivo de alta calidad, la *pentrita* (tetranitropentaeritrita).

- Por reacción con el NH_3 se obtiene hexametilenotetramina:

$$6\,CH_2O + 4\,NH_3 \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O$$

que por nitración da la trimetilentrinitroamina, empleada como explosivo (hexógeno, ciclonita) $(CH_2)_3(N \cdot NO_2)_3$.

14.6.8.4 Los explosivos

Se tratan en este capítulo y sección por su relación con el ácido nítrico. En general, cuando actúa el NO_3H sobre algunas funciones orgánicas, principalmente hidrocarburos, aminas y alcoholes (polisacáridos inclusive) se forman nitroderivados o ésteres

$$RH \longrightarrow R-NO_2$$
$$R \cdot NH_2 \longrightarrow R \cdot NH \cdot NO_2$$
$$R \cdot OH \longrightarrow R-ONO_2$$

el radical NO_2 —o el ONO_2— se pueden fijar en más de una posición de la molécula soporte. Estos productos, especialmente los polifuncionales, son, en general, *explosivos*, entre los que hay, además, otros pocos productos de la Química mineral —ClO_3K, NO_3K, NO_3NH_4— y también muy pocos más de carácter orgánico, que luego se citarán entre los explosivos «iniciadores».

Se llama *explosivo* a toda substancia que por acción de una causa externa —roce, percusión, temperatura— se transforma en gases, en tiempo brevísimo, y con una to-

[1] En *La Recherche*, 44, 377, abril 1974, puede verse una interesante discusión sobre la utilización del metanol como combustible "universal". Actualmente se emplea en Brasil, en mezcla con gasolina, como combustible para automóviles.

nalidad térmica elevada y positiva. La rapidez del fenómeno es fundamental, pues gracias a ella no tiene tiempo de disiparse el calor de reacción, quedando momentánea y progresivamente acumulado en los gases hasta que con un violento estallido la energía desencadenada se transforma en trabajo mecánico. El fenómeno se llama, genéricamente, *explosión*, y la acción, el verbo, *explosionar*, o *estallar*.

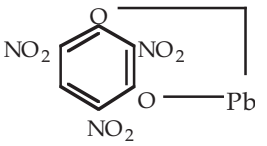
La mayor parte de los explosivos se obtiene por «nitración». Bien sea una nitración propiamente dicha, o una esterificación (de alcoholes con ácido nítrico). En el proceso se forma agua que diluye al NO_3H y paraliza su acción. Por eso la nitración se efectúa con mezclas sulfonítricas, que una vez separado el producto nitrado —decantación o filtración— se «regeneran» por adiciones de NO_3H concentrado y óleum, o se aprovecha de otro modo (véase el capítulo 16).

Los explosivos de nitración más corrientes son[1]:

Nitrohidrocarburos	Nitroaminas	Ésteres nítricos
Trinitrotolueno	Trinitrofenilmetilnitramina	Dinitrato de glicol
Dinitroclorobenceno	Trimetilentrinitroamina	Trinitrato de glicerina
Trinitrofenol	(hexógeno)	Di- y trinitrato de celulosa
Hexanitrodifenilamina		Nitroalmidón
Dinitronaftaleno		Tetranitropentaeritrita

Aparte el clorato y nitrato potásicos —y no los sódicos porque son higroscópicos— y el clorato y nitrato amónicos, se encuentran también entre los explosivos corrientes:

– El fulminato de mercurio: ONC-Hg-CNO.
– El nitrato de plomo: N_3-Pb-N_3.
– El estifnato de plomo (trinitrorresorcinato de plomo):



Contrariamente a los de nitración antes citados, estos tres son de *estructura muy inestable* —el metal sobrecarga la molécula lineal, como una viga bajo un peso puntual exagerado (fulminato y nitruro); o flexa y tensa el anillo bencénico en la sustitución 1-3 en el estifnato—. En consecuencia, su descomposición explosiva es endotérmica o muy poco exotérmica. Su inestabilidad les hace muy sensibles y aptos para estallar fácilmente por acciones exteriores. Por eso se usan como cebos o *iniciadores* de la explosión de los otros más capaces de efectos *rompedores* importantes, que no tienen los iniciadores. Iniciadores y rompedores se complementan, pues.

[1] La clasificación atiende a la función que soporta el grupo NO_2. Así, el trinitrofenol (ácido pícrico) se sitúa entre los hidrocarburos, porque el OH fenólico no queda afectado por la nitración. Lo mismo ocurre con la nitrodifenilamina $[(C_6H_2)\ (NO_2)_3]_2\ NH$. La trinitrofenilmetilnitramina (tetralita) es funcionalmente mixta, en realidad, pues es nitrohidrocarburo y nitroamina.

La trilita —trinitrotolueno— es tan estable que no sería posible como exoplosivo si no se dispusiera de un iniciador que desencadenase su energía explosiva. Es más: entre el iniciador y la trilita conviene interponer un explosivo fuertemente rompedor más inestable que ésta —la tetralita, por ejemplo— que haga de *multiplicador* del efecto iniciador y provoque una descomposición explosiva completa de la trilita. En la serie iniciador-multiplicador-rompedor la estabilidad es creciente y el efecto explosivo también, por cantidad de *unidad* de sustancia implicada. El coste unitario, en cambio, es decreciente.

La explosión

La explosión, químicamente es un fenómeno redox, que en los explosivos nitrados resulta concretamente de la oxidación del carbono e hidrógeno de la molécula por el oxígeno contenido en la misma pero unido al nitrógeno, que es el elemento reducido.

La fórmula general de un explosivo se puede representar por la especie cuaternaria:

$$C_aH_bO_cN_d$$

A efectos de la máxima producción de gases y calor por efecto de su explosión, la ecuación de su transformación al explosionar será:

$$C_aH_bO_cN_d \longrightarrow aCO_2 + 0{,}5b\ H_2O + 0{,}5d\ N_2$$

pues un grado mayor o menor de oxidación del C, del H o del N no es posible o supondría pérdida del poder calorífico. De esa expresión resulta:

$$c = 2a + 0{,}5b$$

Si c es mayor que $2a + 0{,}5b$, el explosivo tiene exceso de oxígeno; y si es menor, tiene defecto.

Para mejorar los efectos de los explosivos que tienen defecto de oxígeno en su molécula, se les incorporan otros que lo tienen en exceso. Lo ideal, desde este punto de vista es que la mezcla quedara oxiequilibrada para asegurar la combustión completa, aunque no siempre se consiguen así los mejores efectos explosivos.

Si dos explosivos, uno con defecto y otro con exceso de oxígeno, tienen respectivamente las fórmulas $C_aH_bO_cN_d$ y $C_{a'}H_{b'}O_{c'}N_{d'}$, la ecuación de explosión de la mezcla equilibrada será:

$$C_aH_bO_cN_d + nC_{a'}H_{b'}O_{c'}N_{d'} \longrightarrow (a + na')\ CO_2 + (0{,}5b + 0{,}5nb')\ H_2O * 0{,}5\ (d + nd')\ N_2$$

y deberá ocurrir que

$$c + nc' = 2\ (a + na') + 0{,}5\ (b + nb')$$

o sea

$$n = (2a + 0{,}5b - c)/(-2a' - 0{,}5b' - c')$$

siendo n el número de moles de la especie explosiva sobreoxigenada que hay que mezclar con un mol de la suboxigenada.

En el caso de la trilita, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (NO_2)_3$, y el nitrato amónico, la mezcla equilibrada resulta contener 10,5 moles de nitrato por mol de trilita; o sea, una proporción, en peso, de 80/20, que es la del explosivo comercial «nitramita», de gran calor de explosión. La nitramita, sin embargo, tiene una potencia pequeña, comparada con la trilita, pues entre las características utilitarias de un explosivo el calor de explosión es un dato y no el todo. En el caso de la trilita y el nitrato amónico, con la mezcla mol a mol (40/60 en peso) se consigue la gasificación completa —sin residuo— y su potencia y velocidad de explosión son mayores que la nitramita.

Otra mezcla explosiva importante es el «amonal», formada por nitrato amónico y Al en polvo. El aluminio eleva la sensibilidad del nitrato y suministra sus calorías de combustión a costa del exceso de oxígeno de éste.

Características utilitarias de los explosivos

Atendiendo a la *velocidad de la reacción explosiva* se distinguen:

- *Iniciadores o detonadores*, muy sensibles a las acciones externas. El más característico es el fulminato de mercurio. Detonan, que es la forma más rápida de la explosión, y el fenómeno se propaga a alta velocidad (≈10 000 m/s).
- *Multiplicadores*, como la tetralita, la pentrita y el hexógeno. Explosionan.
- *Rompedores*, como son los multiplicadores y el trinitrotolueno (TNT, trilita), el ácido pícrico, la nitroglicerina (NG), etc. Explosionan.
- *Propulsores* (explosivos balísticos, pólvoras) empleados para lanzar proyectiles. Los más típicos son la clásica pólvora negra (75 NO_3K, 15 C, 10 S) y la pólvora sin humo (trinitrato de nitrocelulosa, «fulmicotón»). Deflagran. Deflagrar es la forma más lenta de explosionar. Variando el tamaño de grano, la forma y la proporción de otros aditivos, se modifica convenientemente la velocidad de deflagración de las pólvoras. Se trabajan y moldean como los plásticos.

Entre las *características fisicoquímicas* más importantes se citan:

- El *volumen grueso* desarrollado por la explosión, que se expresa en Nm^3/kg *(V)*.
- El *calor de explosión, Q,* (a volumen constante), que se expresa en kcal/kg. Multiplicándolo por el equivalente mecánico del calor (44 kg m/kcal) se obtiene el llamado *potencial explosivo,* en kg m/kg. En realidad, el *trabajo útil* de un explosivo es sólo un 30%, cuando más, de su potencial. El calor de explosión se mide en bomba calorimétrica especial.
- *La temperatura* de explosión, que es un valor teórico calculado a *v* y *p* constantes. La alta temperatura favorece los fines de la explosión porque contribuye a dilatar los gases. Sin embargo, en las pólvoras la temperatura muy alta perjudica el ánima del cañón y disminuye su vida. En los explosivos industriales hay un caso en que interesa que la temperatura no sea demasiado intensa, y es el de los *explosivos de seguridad*, de los que es un buen representante el nitrato amónico, pues su temperatura es baja y volumen de gases grande. Con estos explosivos se trata de evitar la explosión de grisú metano o del polvo, en las minas de carbón. La relativamente baja temperatura de explosión y la expansión —prácticamente adiabática— del gran volumen gaseoso, hace que la temperatura del frente explosivo sea

tan baja que la velocidad de propagación de la explosión del metano se paralice.

– *La fuerza explosiva* o presión específica, que es la presión que puede desarrollar 1 kg de explosivo cuando estalla en un volumen de un litro, a la temperatura de explosión.

  La presión se puede medir en bombas calorimétricas especiales cuyo cierre es por émbolo. Sobre ésta actúan los gases de la explosión y le obligan a comprimir un pequeño cilindro de cobre («crusher») cuya deformación se mide.

– *El poder rompedor* se juzga prácticamente haciendo estallar el explosivo en una «bomba de arena» cuya granulometría resulta modificada por la explosión. También se mide con el bloque Trauzl: bloque de plomo en el que se talla una cavidad determinada cuyo volumen aumenta más o menos al explosionar una cantidad determinada de sustancia. Probablemente el poder rompedor es una combinación de fuerza y velocidad de acción.

– *Otras características* son: la *sensibilidad al choque* —medida por la inversa de la altura desde la que ha de caer un cierto peso para lograr la explosión; la *velocidad de explosión;* la *estabilidad química,* apreciada por el tiempo que tardan en producirse vapores nitrosos al calentar el derivado nitrado a una temperatura de 80°C [1].

Tabla 14.4 Datos sobre explosivos de uso frecuente.

Sustancia	*P*	*f*	*V*	*Q*	*t*	Trauzl
1. Fulminato de mercurio	4590	177	315	415	3500	213
2. Pólvora negra	2970	210	330	500	2100	30
3. Nitrato amónico	5180	275	976	641	1120	300
4. Nitroglicerina	10 170	685	715	1600	3450	590
5. Nitrocelulosa	9830	470	850	1095	2750	420
6. Nitrotolueno	8225	254	985	600	1935	260
7. Nitrofenol	9200	340	875	800	2500	290
8. Mezcla detonante	18 980	1650	1140	3860	3790	-

P en kg/cm^2; *f* en 10^3 kg m/kg; *V* en litros/kg; *Q* en kcal/kg; *t* en grados centígrados; Ensayo Trauzl en cm^3/10 g.

Reacciones explosivas		
1. $(CON)_2Hg$	$\longrightarrow$	$2\ CO + N_2 + Hg$
2. $2\ NO_3K + 3\ C + S$	$\longrightarrow$	$3\ CO_2 + N_2 + SK_2$
3. NO_3NH_4	$\longrightarrow$	$N_2 + 2\ H_2O + 0{,}5\ O_2$
4. $C_3H_5O_3(NO_2)_3$	$\longrightarrow$	$3\ CO_2 + 2{,}5\ H_2O + 1{,}5\ N_2 + 0{,}25\ O_2$
5. $C_6H_7O_5(NO_2)_3$	$\longrightarrow$	$3\ CO_2 + 3\ CO + 2\ H_2O + 1{,}5\ H_2 + 1{,}5\ N_2$
6. $C_7H_5(NO_2)_3$	$\longrightarrow$	$6\ CO + 2{,}5\ H_2 + 1{,}5\ N_2 + C$
7. $C_6H_2OH(NO_2)_3$	$\longrightarrow$	$0{,}5\ CO_2 + 5{,}5\ CO + 0{,}5\ H_2O + H_2 + 1{,}5\ N_2$
8. $H_2 + 0{,}5\ O_2$	$\longrightarrow$	H_2O

[1] Se detectan los vapores nitrosos con papel de ioduro de almidón, al que azulean (prueba según ABEL). Para estabilizar las pólvoras se les añaden durante la elaboración pequeñas cantidades de subtancias —difenlamina, dietildifenilurea, etc.— que absorben los vapores nitrosos frenando el proceso autocatalítico de descomposición. También actúan estas subtancias ayudando a la gelatilización de la nitrocelulosa por la nitroglicerina y haciendo que la deflagración de este tipo de pólvoras NC-NG tenga menor temperatura y se perjudique menos el ánima de los cañones.

En la tabla 14.4 se recogen datos sobre explosivos usuales de varios tipos. En último lugar se cita la mezcla explosiva $H_2 + 0{,}5\ O_2$ a efectos comparativos. Resulta el más temible de la tabla. En la parte inferior se exponen las reacciones propias de cada caso.

Explosivos físicos

El efecto explosivo se puede lograr también oxidando violentamente materias orgánicas porosas o impregnadas con oxígeno líquido. Se fabrican embebiendo oxígeno de tonelaje, licuado, en serrín, polvo de aluminio, polvo de carbón, corcho finamente molido, etc. Con un detonador se inflama la carga, transformándose rapidísimamente en CO_2, Al_2O_3, etc., y gran desarrollo de calor. Se emplean mucho en minería, por su bajo precio.

14.7 COMBUSTIÓN DEL CARBÓN Y MEDIO AMBIENTE

14.7.1 Problemas químicos de la producción de energía por combustión de carbones

El origen de la producción energética mundial en 1991 fue el siguiente:

Materia carbonosa		88%
Carbón	28%	
Gas natural	27%	
Petróleo	33%	
Hidroeléctrica		7%
Otros		5%
Total		100%

El 40% de la electricidad que se consume en el mundo procede de las centrales termoeléctricas de carbón.

Es evidente que por el elevado consumo de carbón, y sus características físicas y de composición, los efectos de su combustión repercuten sobre el medio ambiente, en particular por la *evacuación de cenizas* y los problemas que generan los gases SO_2 y NO_x —*lluvia ácida*— y CO_2 —*efecto invernadero*— (Capítulo 2).

Como se ha adelantado en el apartado 14.3.1, el carbón se lava en bocamina para separar la ganga y un buen porcentaje de compuestos azufrados; el grado de separación de ambos depende del destino final del carbón lavado, y es máximo cuando se dedica a la calefacción doméstica o en las hullas coquizables. En cualquier caso se originan abundantes cantidades de lodos.

Más adelante, la combustión del carbón para producir electricidad genera tantos residuos sólidos como gases de combustión, constituidos por: CO_2, N_2, CO, SO_2, NO_x y partículas de ceniza en suspensión.

Las cenizas resultantes de la combustión, si es posible, se incorporan a la conformación de firmes de carretera y/o a la preparación de materiales cerámicos de construcción; si no, solos o junto a los desechos de lavado y a los fangos de caliza producidos en los procesos químicos de retención de SO_2 y NO_x se depositan como sustrato de rehabilitación de minas agotadas y sus áreas de explotación o se entierran en vertederos, siempre que se proteja de la posible infiltración de los contaminantes solubles en las aguas subterráneas.

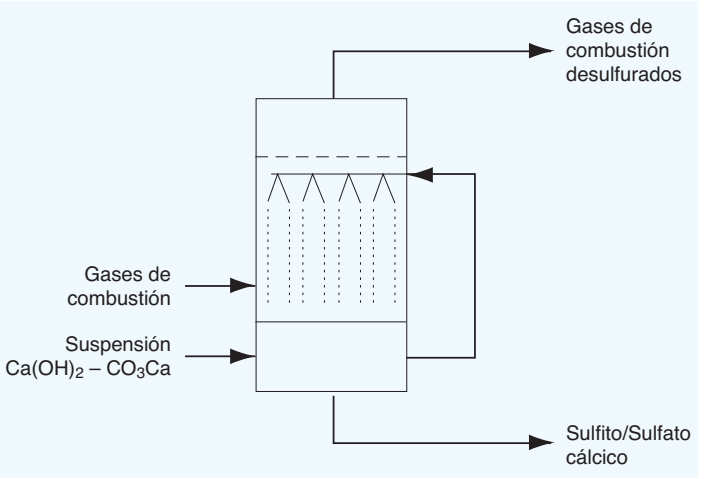


Figura 14.20 Desulfuración de gases de combustión por lavado con suspensión cálcica.

La emisión admitida de partículas sólidas en suspensión en los gases de combustión debe ser inferior a 80 mg/m^3 lo que implica la recuperación, al menos, del 99,5% de las cenizas arrastradas. Su separación se consigue por los métodos bien conocidos: ciclones, filtros de mangas o electrofiltros.

En cuanto a la *lluvia ácida*, los países miembros de la Comunidad Económica Europea deben cumplir la "directiva" sobre Grandes Instalaciones de Combustión, aprobada en 1988, o la legislación del propio país si fuese más exigente.

Las emisiones de gases nitrosos —NO_2, NO, N_2O— se reducen con un buen diseño y acertada operación en quemadores y calderas, junto a la reducción catalítica selectiva de los gases de combustión mediante la reacción con amoníaco para llegar a nitrógeno y vapor de agua.

Para cumplir lo legislado en cuanto a la emisión de SO_2 por los gases de chimenea, en las centrales térmicas se queman carbones con el menor contenido en azufre y se instalan sistemas lavadores de gases que llegan a eliminar el 90% del azufre a la vez que los gases nitrosos (Fig. 14.20).

Por otra parte, se conoce que un tercio del total de las emisiones que originan el *efecto invernadero* —CO_2, NO_x, CFC y CH_4— son producto de combustibles fósiles; de ellos un 10% procede de la combustión del carbón. La cantidad de CO_2 producido a partir del carbón es el doble del producido por la combustión del gas natural y el 20% superior al generado por la combustión del fuelóleo para la generación de un kilowatio-hora de electricidad.

A largo plazo, se estudia la retención de CO_2 y su almacenaje bajo el océano o en yacimientos de gas natural agotados; hoy, todavía, no es solución por el elevado coste energético. El único método eficaz para reducir las emisiones de CO_2 es mejorar el rendimiento de la energía. (Ver Capítulo 1.)

En tal sentido, la instalación de lavadores de gases reduce el impacto ambiental pero consumen energía reduciendo en 2-3% la eficacia de la instalación e in-

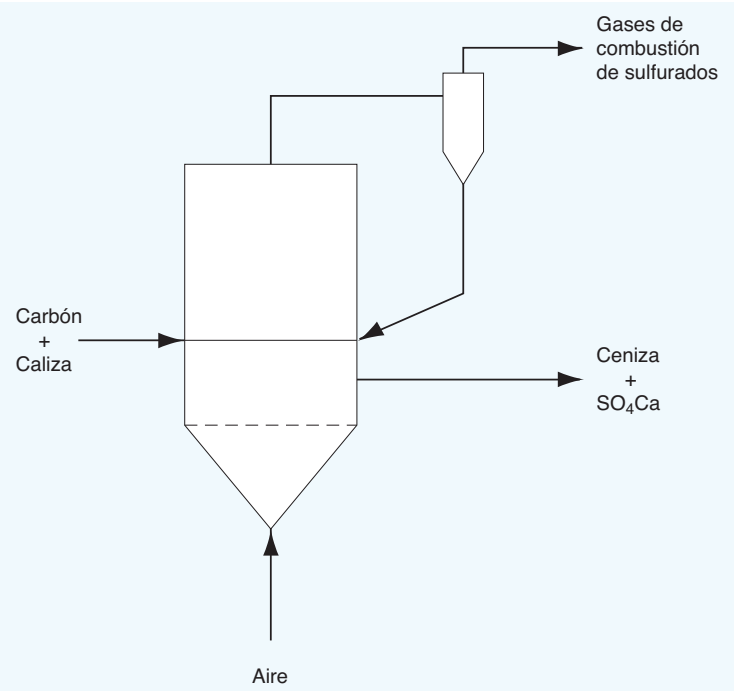


Figura 14.21 Combustión del carbón en lecho fluidizado circulante: CFBC.

crementando del 10-15% la inversión sobre el inmovilizado del procedimiento convencional.

14.7.2 Nuevas técnicas de combustión del carbón

La solución actual se orienta hacia el empleo de las denominadas tecnologías del *carbón limpio:*

- Combustión en lecho fluidizado circulante, CFBC.
- Combustión en lecho fluidizado a presión, PFBC.
- Ciclo combinado de gasificación integrada, IGCC.

CFBC. Se fluidiza el lecho de combustión constituido por carbón y caliza con aire comburente; el SO_2 de combustión reacciona con la caliza y se fija como SO_4Ca. Además se reduce la temperatura del proceso y con ello se evita, en parte, la formación de NO_x. El método no es muy eficaz, pero es muy barato. En 1990 funcionaban ya unas 150 instalaciones de este tipo con una capacidad de producción energética unitaria de 150 MW (Fig. 14.21).

PFBC. El fundamento es análogo al sistema anterior pero con el horno funcionando a presión. El gas de combustión se depura a fondo y se expande en una turbina de gas, para recuperar energía. En el año 1990 se construían tres instalaciones de este tipo con diseño sueco (Fig. 14.22).

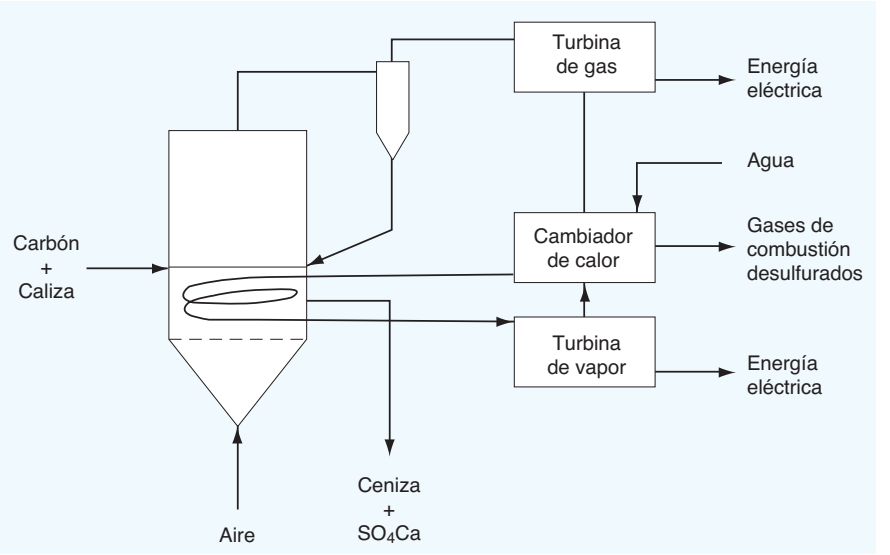


Figura 14.22 Combustión en lecho fluidizado a presión: PFBC.

IGCC. Se gasifica el carbón, parcialmente, con aire, en un horno a presión, para obtener gas de síntesis, CO + H_2, impuro; éste, depurado y frío se quema y los gases de combustión producen electricidad en una turbina de gas; los gases de escape de la turbina se emplean para fluidizar el residuo carbonoso en un lecho en el que se completa la combustión (Fig. 14.23).

El calor residual procedente de la gasificación, el del enfriamiento del gas y el de los gases de escape de la turbina de gas se utilizan para generar vapor que alimenta una turbina convencional para generar más energía eléctrica.

El sistema admite distintos tipos de carbón con alto contenido en azufre del que se retiene un 99% a la vez que se reduce el 25% del CO_2 en los gases.

Para 1994 se preve la entrada en funcionamiento, en España, de una central termoeléctrica de carbón de 250 MW con este procedimiento, que combina las tecnologías de gasificación y lecho fluidizado con un rendimiento superior aproximado del 50% sobre el de la instalación convencional con equipo adicional de depuración de gases.

14.7.3 Otras técnicas para la producción de energía eléctrica a partir del carbón.

Las tecnologías más avanzadas para la generación de electricidad mediante el carbón son: las *células de combustible*, en las que la energía química del combustible se transforma en energía eléctrica. El procedimiento no ha cristalizado aún con fines industriales y, en todo caso, el carbón habría de gasificarse previamente (véase el capítulo 3). La generación *magnetohidrodinámica*, que lleva la combustión al estado de plasma (véase el capítulo 3).

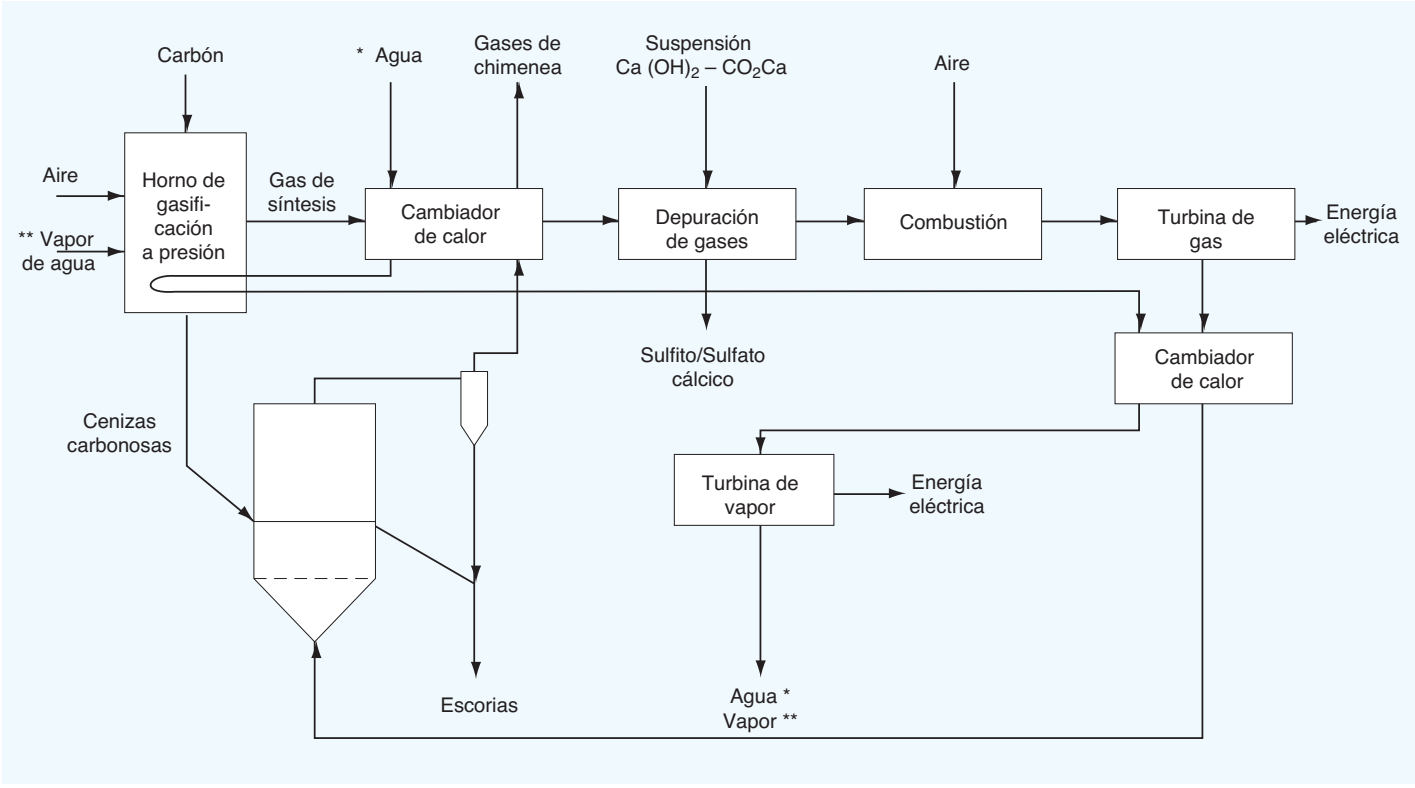


Figura 14.23 Ciclo combinado de gasificación integrada: IGCC.

14.8 PORVENIR DEL APROVECHAMIENTO DEL CARBÓN

Hace tiempo que la industria del carbón está en crisis. Las posibilidades para superarla son:

1. La mecanización y racionalización del arranque del carbón, eliminando toda la mano de obra posible, cada vez más cara. En el condado de Nottingham, Inglaterra, funciona desde 1965 la primera instalación automática y de control remoto, sin mano de obra. En Rusia, Estados Unidos y Bélgica se estudia con interés la *gasificación subterránea del carbón*, que si tiene éxito puede poner en bocamina, directamente, un gas de síntesis (impuro) utilizable con fines químicos y como combustible.

2. La resolución definitiva del problema de obtención de coques metalúrgicos partiendo de carbones no coquizantes, de baja calidad y precio, tema en el que obtuvo los primeros éxitos el prof. Rodríguez Pire, por los años cincuenta.

3. El aprovechamiento de la estructura aromática del carbón crudo para obtener de ella directamente productos aromáticos complejos, que no serán fáciles a partir del petróleo. En esta línea parecen dibujarse dos tendencias. Una es la *hidrólisis alcalina* de los carbones para obtener, en definitiva, fenoles y ácidos aromáticos y alifáticos (oxálico, por ejemplo), cuya economía y posibilidades no están claras. Y otra, más prometedora en principio, sería la *oxidación directa*, con aire, del carbón —¿en lecho fluidizado?— para transformarle en ácidos húmicos por degradación de su estructura. Neutralizando con amoníaco se obtendrían unos productos de gran aplicación como fertilizantes, pues aportarían nitrógeno asimilable y materia orgánica. Son interesantes al respecto los trabajos de la escuela del prof. Gómez Aranda.

4. Otra posibilidad interesante del carbón, para dar compuestos aromáticos complejos, es la obtención de materias orgánico-inorgánicas por reacción de los productos de pirolisis con Si, Ge, Al, Mg, Sn o U para dar materias de carácter parecido a los plásticos, pero que resisten temperaturas de 600°C. Las de uranio son impermeables a los rayos gamma de las pilas atómicas, y más ligeras, a igualdad de eficacia, que el plomo. Parece que se han utilizado ya para el fuselaje de ciertos aviones.

5. Por último, en Francia se ha tratado de obtener materias del alquitrán, muy complejas, de gran reactividad sobre las células vivas, por su semejanza con los esteroles; unas son cancerígenas, y otras, se espera, podrán actuar diferencialmente sobre las células cancerosas. Mediante complejos cálculos con ordenadores, BERNARD y PULLMAN han pretendido predecir las propiedades de grandes moléculas polibencénicas, incluso hipotéticas; la que el cálculo marque como reactiva contra la célula enferma se obtendría por síntesis —modificando una parecida— si no está en el alquitrán. Así se podría llegar a disponer de un arsenal inagotable de medicamentos en la lucha contra el cáncer.

Puede que haya que recurrir al carbón como materia prima química cuando las reservas de petróleo y de gas natural amenacen con agotarse. Entretanto el carbón seguirá desempeñando un papel significativo como fuente de energía calorífica y para la producción de electricidad, independientemente de la resolución de las dificultades que hoy presenta producir energía cuyo origen sea diferente a la combustión (nuclear, solar, etc.).

Las tecnologías limpias del carbón cabe que alivien el problema medioambiental pero a costa de considerables inversiones, imposibles para los países sin tecnología propia o con recursos económicos insuficientes.

EJERCICIOS

1. ¿Qué dos pruebas de laboratorio podrían realizarse para diferenciar un carbón de hulla de una antracita?
2. El análisis de un carbón, que se sabe que tiene 2,9% de humedad se realiza destilando en vasija cerrada 1 kg de carbón seco. El coque obtenido pesa 814 g y después de quemado totalmente el residuo pesa 36 g. Calcular el poder calorífico del carbón húmedo según la fórmula de Gouthal.
3. Realizando el análisis elemental de un carbón resulta que tiene 75% de C y 5% de H_2, con un porcentaje de productos volátiles del 32%. ¿Con qué fin lo emplearía? ¿Realizaría algún ensayo más en el laboratorio para conocer otros datos de interés? ¿Cuáles?
4. Un carbón de composición: C = 79,1%, O = 6,6%, N = 1,4%, S = 0,9%, H_2O = 1,8% y materia inerte = 3,3% produce por gasificación mixta un gas de composición: CO = 25,2%, CO_2 = 4,8%, H_2 = 16%, CH_4 = 3,6%, C_2H_4 = 3,2%, SO_2 = 0,1%, H_2O = 2,4%, y N_2 = 44,7% y 4 kg de cenizas por cada 100 kg de carbón gasificado: Calcúlese:
   a) los m^3 de gas producido en condiciones normales por cada kg de carbón.
   b) los m^3 de aire utilizado en condiciones normales para la combustión de 1 kg de carbón.
   c) los kg de vapor de agua empleados por kg de carbón.
   d) los kg de vapor de agua que han reaccionado con cada kg de carbón.
5. Un carbón bituminoso responde a los siguientes análisis (porcentaje)

Análisis Técnico		**Análisis Elemental**	
Humedad	1	C	78
Volátiles	21	H	5
Carbono fijo	70	O	8
Cenizas	8	Ceniza	8
		Humedad	1

   Se le gasifica sin empleo de vapor y se obtiene un gas seco de la siguiente composición (%): 35 CO, 5 CO_2, 5 CH_4, 5 H_2, 5 N_2. ¿Cuál es el rendimiento de la gasificación?
6. Ventajas e inconvenientes del beneficio del carbón por combustión o gasificación. ¿Qué tipo de carbón utilizaría preferentemente para uno u otro procedimiento?
7. Distínganse los conceptos: gas de batería, gas de alto horno, gas mixto, gas de generador, gas de agua, gas de síntesis, gas pobre, gas de aire. Señalar los componentes más abundantes de cada uno.
8. ¿Cuál es el origen del CH_4 que siempre acompaña a los gases de gasificación brutos? ¿Cómo se puede reducir al máximo su presencia? ¿Qué tipo de gasógeno parece mejor al respecto?
9. Las fábricas siderúrgicas necesitan destilar, aproximadamente, tanta hulla como hierro bruto producen sus altos hornos. Con este dato y los que se han recogido en el texto complementados por la bibliografía formule una nota con la producción anual de subproductos de la coquería de una siderurgia de 2500 t de arrabio/día.
10. Dibújese en corte vertical el lecho de un gasógeno mixto de lecho fijo, y trácese a los distintos niveles la secuencia de reacciones que tienen lugar.
11. Trácese el diagrama de flujo completo para separar gas de síntesis de amoníaco en una coquería aneja a una siderurgia, en la que se dispone de 200 000 m^3/día. *Datos*: GB desulfurado: 56 % H_2, 26 % CH_4, 2 % C_nH_n, 6 % CO, 4 CO_2, 2 % N_2, GAH: 30 % CO, 14 % CO_2, 2 % H_2, 56 % N_2, disponible en la cantidad que se necesite para combustión y para mezcla reactiva.
12. Suponiendo que un catalizador de síntesis de NH_3 admita una concentración de hasta 0,1 % de CO y que el gas de partida para ello tiene 50 % CO, 40 % H_2, 8 % CO_2, 2 % N_2,

calcúlese la proporción, en volumen, de H_2O vapor para que el gas convertido no necesite ser privado de CO por metanización, en estos dos supuestos: *a)* el catalizador de conversión trabaja a 147°C; y *b)* a 447°C. Saque las conclusiones pertinentes.

13. Cite dos explosivos *rompedores* que no deriven del alquitrán de hulla (base aromática), Trace sus árboles genealógicos desde el origen.

14. Calcúlese para el explosivo pentrita todas las características posibles de las que para otros explosivos se dan en la tabla 14.3.

15. En qué proporciones han de mezclarse la pentrita y la nitroglicerina para obtener un explosivo "plástico" equilibrado desde el punto de vista de la combustión?

16. De todos los explosivos citados en la tabla 14.3. ¿Cuáles darán humos negruzcos fácilmente visibles? ¿Por qué?

17. Con la adopción de datos que se necesiten, trácese el balance de agua en la instalación de la figura 14.17 para que el ácido nítrico producido sea del 58 %.

18. ¿En qué se fundamentan las ventajas de la Petroleoquímica sobre la Carboquímica?

BIBLIOGRAFÍA

A. PACAULT: *Les carbones* (Grup francaise d' etudes des Carbones) Masson et Cie., edit. Paris 1965

A. LERMUSIAUX: «Estructura del coque metalúrgico». *Chim. et Ind., 76* (6) 1267 (1956); Estructura de los carbones y coquización. *Id., 77* (3) 517 (1957); Coques y coques metalúrgicos. *Id., 85* (6) 897 (1961); Estructura de los coques. Aplicaciones a la coquización industrial. *Id., 92* (3) 217 (1964)

H.G. FRANK: «The challenge in Coal tar chemicals». Ind. Eng. Chem. 55 (5) 38-44, mayo 1963

GOMEZ ARANDA y cols.: «Preparación de ácidos aromáticos por oxidación «a fondo» del carbón con oxígeno a presión en medio alcalino». *Combustible,* 22 (119) 3 1962)

J. FAUCOUNAU: «Le charbon de l'an 2000». *La Recherche.* 51, 1063 (1974)

ANON: «¿Qué hacer con el CO_2? *Chem. Proc. Eng., 45* (11) 591 (1964)

ANON: «Coal Gasification, state of the art». *Coal Age.* pp 70 y ss., enero 1971

ANON: «New ammonia Synthesis design». *Nitrogen, 31,* 28 (1964)

A.M. DARK: «An evaluation for pressure nitric acid plants» Nitrogen, 31, 28 (1964)

F.D.MILES: *Nitric acid, manufacture and uses.* Oxford Univ. Press, London (1961)

N.A. RAGOZIN: *Jet propulsion fuels.* Pergamon Press. Oxford, 1961

A.BLANCO: *Síntesis monográfica sobre Explosivos.* Edit. Gesta. Madrid, 1959.

M.A. COOK: *The Science of high Explosives*. Reinhold Publ. Corp. New York, 1958

SHELL BRIEFING SERVICE: *El carbón y el medio ambiente.* London 1991.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

15

LA BIOSFERA I: EL ANIMAL COMO FUENTE DE MATERIAS PRIMAS

Prof. Dr. JOSÉ MARÍA BRUSI

15.1 Introducción al tema
15.2 La leche
15.3 La lana
15.4 Los huesos
15.5 Aprovechamiento de los huesos
15.6 La sangre
15.7 La piel. Curtidos
Ejercicios
Bibliografía

15.1 INTRODUCCIÓN AL TEMA

El animal se utiliza en la industria química en dos formas:

a) Por los productos de su ciclo vital, sin tener que sacrificarlo; por ejemplo, leche, lana, miel, cera, excrementos (abono), etc.
b) Por los subproductos del sacrificio del animal para alimentación; por ejemplo, piel, tejidos grasos, vísceras, tripas, huesos, etc.

Aunque la carne es un objeto importante en la ciencia y técnica alimentaria, no se tratará de ella, ni de otros productos de animales tales como la seda[1], la cera, la cochinilla, las plumas de aves, el almizcle, etc., materias muy especializadas para un curso general.

Siguiendo la división señalada, en este capítulo se estudian la leche y la lana, como productos del *animal vivo*; y los huesos, la sangre y la piel, como productos del *animal muerto*. El pelo se estudia como subproducto industrial de la piel y las grasas serán objeto de un capítulo especial junto con las de origen vegetal.

15.2 LA LECHE

15.2.1 Definición, composición y aprovechamiento

La leche es el producto que segregan las glándulas mamarias de las hembras de animales mamíferos. Se obtiene por ordeño de hembras que estén en buenas condiciones sanitarias, bien alimentadas y sin fatiga.

La composición de la leche varía según las especies, las razas y los individuos. En la tabla 15.1 se da la composición media de la leche de las especies domésticas más importantes.

Tabla 15.1 Composición de la leche.

Componentes	Vaca	Oveja	Cabra
Grasas	3,6	7,0	4,3
Proteínas	3,3	5,5	3,8
Lactosa	4,8	4,3	4,6
Agua	87,6	83,1	86,5
Cenizas	0,7	0,1	0,8

Además de los componentes indicados en la tabla también hay, en menor cantidad, lecitina, colesterol, colorantes (carotenos, clorofilas, etc.), vitaminas A y B_1 (y en menor proporción B_2, C, D y E), enzimas y gases disueltos (CO_2, N_2 y O_2).

[1] La seda no tiene un aprovechamiento químico particular.

La *grasa* se presenta en emulsión, con micelas de 1 a 10 μm de diámetro (media de 3 a 4 µm) que en reposo coalescen formando glóbulos de grasa de mayor volumen, que por su menor densidad suben a la superficie y forma la "crema". Ésta puede batirse para eliminar el suero embebido y obtener *mantequilla*. El descremado industrial se realiza por centrifugación intensa. Los ácidos grasos constituyentes de los glicéridos de la crema son de dos clases: la mayor parte (85%) es de elevado peso molecular ($C_{14,}$ $C_{16,}$ C_{18}), saturados e insaturados; el resto son ácidos volátiles como el butírico, el caprílico, etc., responsables del aroma y sabor característicos de la mantequilla.

Las proteínas de la leche pueden dividirse en dos grupos: El más abundante (80-90%) está constituido por la *caseína*[1], propiamente un heteroproteido o proteína conjugada cuyo grupo prostético es un grupo fosfórico combinado con Ca, K ó Na. En el polipéptido se encuentran todos los aminoácidos esenciales, que le dan valor nutritivo excepcional, como debe corresponder al alimento fundamental de las crías de los mamíferos. La caseína actúa además como, coloide protector de la emulsión de la grasa. El resto de las proteínas son lactoalbúmina y algo de lactoglobulina (0,1%).

La lactosa es el azúcar típico de la leche, además contiene pequeñas cantidades de glucosa.

Las especies lecheras citadas en la tabla 15.1 son las más frecuentes en países industrializados; en España con una producción anual de 6800 millones de litros/año, de los que el 90% es de vaca, el 5% de oveja y el 5% de cabra, se dedica un 60% al consumo directo. Una vaca produce 3 t/año de leche, lo que equivale a unos 8 kg/día.

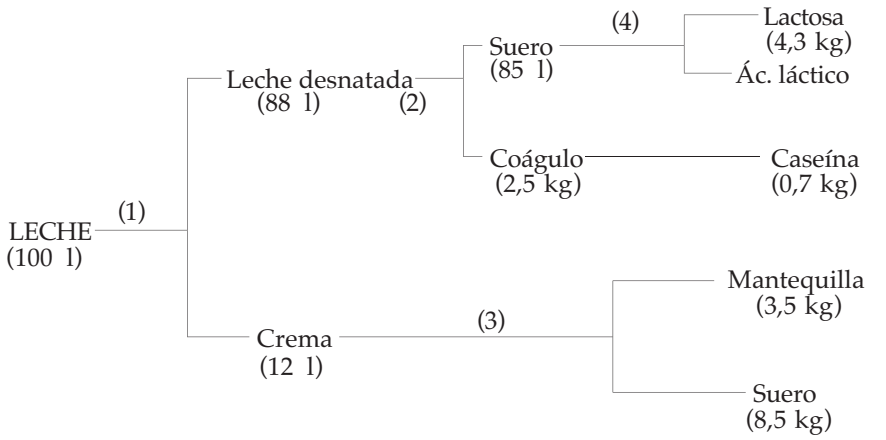
El sector lácteo español se enfrenta a una reestructuración impuesta por la Comunidad Económica Europea. Apesar de que en España el consumo *per cápita* es aún bajo —154 kg/año, o sea, 420 g/día— y de que hay escasez de pastos, parece que hay que sacrificar medio millón de vacas de un censo de 5 millones (1991). La cabaña dispersa dificulta la recogida y la creación de grandes centrales lecheras.

Las aplicaciones de la leche según la utilización y transformaciones a que puede someterse son:

a) *Consumo directo e inmediato*, previa esterilización (pasteurización, uperización) para evitar alteraciones por gérmenes del animal o del exterior.
b) *Consumo directo aplazado*, con tratamientos que facilitan la conservación, almacenamiento y transporte, como concentración (leche concentrada o condensada) y deshidratación (leche en polvo).
c) *Fermentación*, para consumo como yogur, cuajada, quesos, etc.
d) *Elaboración industrial*, separando sus componentes
- *Descremado*, o separación de la mantequilla por centrifugación, que suele preceder a las dos anteriores.
- *Coagulación de las proteínas*, separada la crema, para obtener quesos o caseína y suero.
- *Cristalización de la lactosa* en el suero, fermentación de la misma para obtener ácido láctico, o acondicionamiento como aditivo de piensos compuestos.

[1] En la bibliografía inglesa se llama caseinógeno a la proteína compleja dispersa en la leche, y caseína al producto coagulado. Los norteamericanos llaman caseína a la primera, y paracaseína al segundo.

El aprovechamiento de 100 l de leche de vaca esquematizado según sus operaciones es la siguiente:



(1) Descremado
(2) Coagulación y separación
(3) Batido
(4) Cristalización

15.2.2 Esterilización de la leche

Por ser un producto de difícil conservación, hay que eliminar los gérmenes que puedan deteriorar la leche haciéndola inadecuada para el consumo. Para ello hay varios tratamientos:

La pasteurización consiste en un calentamiento moderado (72-78°C) y breve (15 s) suficiente para eliminar todos los gérmenes patógenos, sin modificar sensiblemente sus características.

La esterilización es un tratamiento más intenso (110-120°C) y prolongado (20 min) después del envasado, que asegura la destrucción de todos los microorganismos y esporas presentes.

La uperización, desarrollada y aplicada modernamente, se realiza en una cámara donde la leche precalentada y comprimida entra pulverizada en microgotas y se pone en contacto con vapor saturado (5-6 bar, 150-160°C). El vapor pierde su calor latente y se condensa sobre las gotas que son el foco frío, en una vertiginosa cesión de calor, por ser muy pequeño el coeficiente de película y grande la turbulencia. El tiempo de residencia es mínimo (2 s). En este proceso la leche queda aguada, pero pasa inmediatamente a otra cámara de expansión con presión reducida (0,4 bar), correspondiente a una temperatura del vapor más baja (75°C), que provoca la evaporación súbita del agua, quedando la leche en las condiciones iniciales y con las características organolépticas de la leche fresca, pero totalmente estéril: se denomina leche UHT (Ultra High Temperature).

15.2.3 Homogeneización de la leche

Su objeto es desintegrar y subdividir los glóbulos de grasa para conseguir una suspensión estable en la que no se separe la crema. El diámetro medio de los glóbulos

pasa de 3-4 μm a 0,3-0,4 μm. La homogeneización se consigue haciendo pasar la leche a presión por unos cabezales adecuados con pequeñas ranuras que tienen los siguientes efectos sobre los glóbulos de grasa: 1) los deforma y rompe por la presión y la velocidad; 2) los hace estallar por un fenómeno de cavitación causado por la caída de presión; y 3) los disgrega por impacto con las paredes.

El número de glóbulos aumenta 10 000 veces, y esto tiene varias ventajas: distribución uniforme de la grasa que evita la tendencia a la separación; color más atractivo; y resistencia a la oxidación que evita olores y sabores desagradables.

15.2.4 Concentración de la leche

La leche es un producto alimenticio muy diluido y la economía exige la concentración para el transporte, almacenamiento y conservación.

> El grado de concentración está limitado por la solubilidad de la lactosa, que es de 1 parte de lactosa/6 partes de agua. Los 50 g de lactosa que contiene 1 litro de leche permiten reducir la cantidad de agua a sólo 300 g. Por tanto, 1000 g de leche (1 litro aproximadamente) pueden reducirse a 420 g, esto es, 300 g de agua más 120 g de residuos sólidos (lactosa, caseína, grasa, sales).

La leche se concentra por evaporación del agua, y el producto es la *leche concentrada*, descremada o entera. Si se añade previamente sacarosa (12-15%) el producto es la *leche condensada*. La evaporación se realiza a vacío (50-55°C) para evitar modificaciones organolépticas y pérdida de vitaminas. Luego se enfría rápidamente y con agitación para que no precipite la lactosa. La alta concentración de azúcar (35-45%) permite la buena conservación sin aditivos para su esterilización.

Si se fuerza la deshidratación hasta el 97-98% del residuo sólido se obtiene la *leche en polvo*, que no es posible conseguir con los evaporadores clásicos, sino que hay que hacerlo con desecación por pulverización o con secaderos rotativos de doble tambor calentados con vapor de agua en el interior mientras la leche se distribuye en película en las caras exteriores de los cilindros, todo dentro de un sistema de vacío.

La leche natural o concentrada es la materia prima para obtener diversos productos por fermentación con microorganismos. Con *Lactobacillus bulgaricus* y *Streptococcus thermophilus* se obtiene el yogur, y con las levaduras *Torula kefir* y *Saccharomyces kefir* junto con las bacterias *L. caucasicum* y *Streptomyces lactis* se produce el *kefir*: bebida ácida y alcohólica, originaria del Cáucaso y muy popular en Rusia. Las bacterias fermentan la lactosa produciendo ácido láctico y las levaduras, etanol y carbónico. Hay más productos de este tipo que están menos difundidos.

15.2.5 Descremado

El descremado se realiza en las centrales lecheras mediante centrifugación intensa a 40°C para disminuir la viscosidad. Un desnatado intenso se realiza cuando se trata de aprovechar la caseína, porque su calidad es inferior cuando contiene grasa. Pero esta operación tiene interés económico por el mayor precio de la mantequilla.

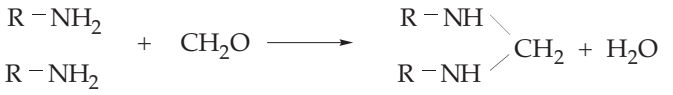
> La *nata* tiene un contenido del 30% de grasa. Se la deja madurar unas horas para que se inicie la fermentación láctica y coagulen los albuminoides, lo que facilita la separación de la mantequilla.

La *leche descremada* se utiliza para obtener caseína por coagulación y lactosa por cristalización, aparte de su utilización dietética.

15.2.6 Coagulación. Caseína

Los polipéptidos de la leche están en suspensión coloidal y para coagularlos basta acidular la leche (pH = 6,5) hasta rebasar el punto isoeléctrico del coloide (pH ≈ 4,5). Según el agente empleado se obtienen diferentes tipos de caseína:

a) La caseína fosfocálcica se precipita con lab a unos 60°C. Este producto de la secreción gástrica de los mamíferos, llamado también cuajo o renina, contiene enzimas proteolíticas. La caseína, después de precipitada, lavada, seca y molida, se utiliza para preparar *materias plásticas* —cuerno artificial— con cargas diversas (tipo caolín, magnesia, celulosa en polvo, incluso ceras y colorantes), el producto es termoplástico, moldeable en caliente. Las formas obtenidas se endurecen con formol al 5%. El endurecimiento se debe al entrelazado de las moléculas de albuminoide con puentes —CH_2— aportados por el HCOH:



La caseína plástica se utilizaba ampliamente, antes de que aparecieran los plásticos petroleoquímicos, para botones, peines, bisutería, bolas de billar, aisladores eléctricos, juguetes, etc.

b) La caseína ácida es la proteína libre precipitada con ácidos, generalmente HCl, H_2SO_4 o láctico, que puede proceder de la propia fermentación inicial de la leche. La caseína lavada, seca y molida se emplea para preparar *colas* —mezclándola cuando aún está húmeda con bórax, álcalis, cal, silicato sódico, etc.— más resistentes a la humedad que las colas animales, especialmente si se les añaden materias plásticas sintéticas. En disolución alcalina se usa para *impregnar papel* y *materias textiles*, los cuales quedan impermeabilizados después de tratarlos con formol; para el *acabado de cueros*; como componente de las *pinturas de caseína* para decorar papel, lona, madera o metal. Otras aplicaciones de la caseína "ácida" son la preparación de pomadas y cosméticos, solidificación de aceites, lustradores de calzado, emulgente o adherente en insecticidas, clarificadores del vino.

c) La caseína precipitada con ácido láctico es el *requesón*, que tiene notable importancia en la industria alimentaria para la obtención de innumerables tipos de quesos, mediante fermentaciones muy variadas.

d) La caseína ácida y otras proteínas vegetales —de semillas de soja, cacahuete, etc.— sirven para preparar fibras textiles, desplazadas actualmente por las de origen petroleoquímico.

> La caseína se disuelve en lejía de sosa, para "desovillar" sus moléculas que son cadenas proteicas. Luego, filtrada la disolución y madurada, se puede hilar. Era la fibra italiana "lanital", hoy sustituida por las sintéticas.

15.2.7 El queso

El queso es el resultado de la coagulación de productos lácteos como crema, leche más o menos descremada, o suero de mantequilla. Conocido desde los comienzos de

la ganadería en la prehistoria, probablemente al observar la coagulación de la leche, ya sea espontánea o con cuajo de los rumiantes (cuajado).

La elaboración de los distintos tipos de queso tiene variantes específicas, pero todas tienen unas etapas comunes como: higienización previa, coagulación, moldeado, prensado, salado y maduración.

a) *Higienización previa.* Aunque la leche sea de buena calidad, ésta se higieniza por centrifugación y pasteurización para eliminar microorganismos patógenos y otros que podrían producir fermentaciones indeseables. En esta operación se pueden perder ciertos aromas del queso.

b) *Coagulación:* Se realiza en cuba cerrada. La leche se trata con cuajo (extracto del cuajar de los rumiantes), a 30-40°C; hoy el cuajo se sustituye por enzimas vegetales o microbianas, y se corta la cuajada para facilitar la separación del suero, que se filtra por tamiz.

c) *Prensado, salado* y *maduración*: La cuajada se coloca en moldes y se prensa más o menos intensamente según el tipo de queso, a veces basta su propio peso; el aire retenido en forma de burbujas, formará los "ojos" del queso.

El salado se hace por inmersión en salmuera o con sal sólida en la corteza, y ayuda a conservar el queso y realza su aroma.

La maduración puede durar de pocas horas a más de un año, en este periodo desarrolla su aroma y sabor típico por acción de microorganismos *(Bacillus linens*). Son fundamentales las condiciones de aireación, humedad y temperatura de las cámaras o cavas de maduración.

Hay gran variedad de quesos que se clasifican por sus características.

- Por el tipo de leche, son de cabra, de oveja o vacunos.
- Por la textura: compactos, de ojos redondos o granulares.
- Por el tipo de fermentación: veteados o azules, como Cabrales, Roquefort; de mohos blancos, Camembert o Brie; de corteza bacteriana, Saint Paulin.
- Por su contenido en grasa: extragraso, 60%; graso, 40%; semigraso, 20%; y magro, <20%.
- Por su contenido en agua: quesos fresco (60-80%) como Burgos, Gervais; quesos blandos (40-50%), Camembert; quesos semiduros (40-43%), azules o amarillos, Corgonzola, Manchego curado; quesos duros (<30%), prensados o de maduración larga Cheddar, Gruyère, Manchego viejo.

15.2.8 Aprovechamiento del suero

Coagulada la caseína, el suero se concentra al vacío para cristalizar la lactosa, o se fermenta con *L. bulgaricus* para obtener ácido láctico; la actividad microbiana se mantiene regulando el pH por adición gradual de $CaCO_3$; el lactato cálcico cristalizado, filtrado y lavado se trata con H_2SO_4 diluido para liberar el ácido que cristaliza y se concentra al vacío.

La cristalización de la lactosa y el ácido láctico se dificulta por la presencia de albuminoides y grasas que pueden estar presentes en el suero, que además se pueden incrustar en las superficies de los cambiadores de calor, por lo que se exige un buen desnatado y una correcta coagulación.

El ácido láctico se utiliza en farmacia y en la industria como lactatos para disolventes y plastificantes. La producción española es de 500 t/año, utilizadas principalmente en sustratos de cultivo de la industria de antibióticos.

15.3 LA LANA

15.3.1 Composición y estructura

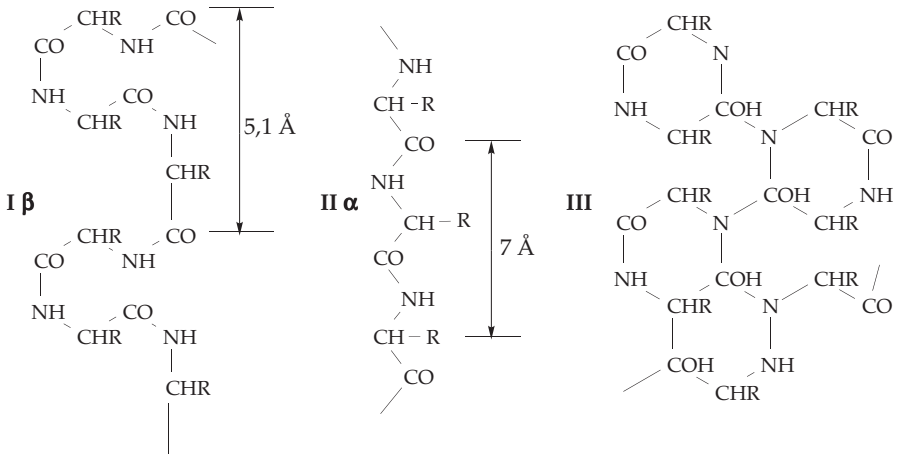
La lana es el pelo de los animales ovinos que se esquilan periódicamente. La calidad de la lana depende de la raza, alimentación, época del año y su situación en el cuerpo del animal. Una raza estimadísima de ovejas es la merina[1]. Nuestra producción ha descendido a 24 000 t/año, que suponen más de 3.000 millones de pesetas.

La lana bruta o sucia tiene gran cantidad de impurezas, que en el argot lanero son conocidas por "mugre", "suarda, juarda" o "churre".

Tabla 15.2 Composición de la lana sucia.

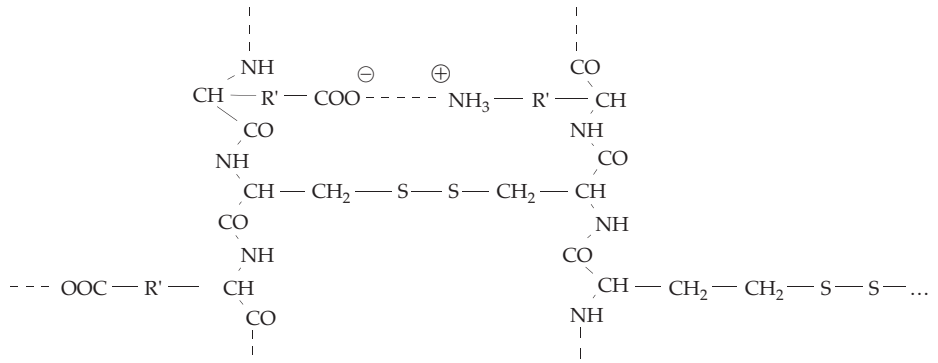
Pelo seco y limpio	30%
Grasa	15%
Mat. solubles en agua	18%
Humedad	15%
Tierra y sólidos	22%

Químicamente, el pelo de lana está formado por queratina, una escleroproteína polímera en la que predomina el tioaminoácido fundamental *cistina*. La cadena molecular fundamental de la lana tiene en su estado natural la forma I (β-queratina); estirada, adopta la forma II (α-queratina). Por tratamiento con agua, la molécula se contrae, según la forma III (encogido de la lana).



[1] La raza merina típica de España fue traída por los Benimerines.

La resistencia de la fibra de lana está favorecida por las uniones de carácter principal y iónico entre cadenas contiguas. Las uniones principales (-S-S-) son atacables por los álcalis, por eso la lana tiene poca resistencia a pH >8, debido a la queratina. Resiste mucho mejor a los ácidos (pH <4), que actúan sobre la unión salina, más débil y no sobre los enlaces principales cistínicos. La forma β es muy apta para el afieltramiento, por lo que se trata la lana pura brevemente con álcalis a pH 10 que destruyen las uniones α.



15.3.2 Aprovechamiento de la lana

La utilización de la lana en la industria textil exige que la lana sucia sea lavada para quitarle las impurezas. Para ello se usa un tren de cubas de fondo perforado —*"leviatán"*— con rastrillos que la mantienen en movimiento y la transportan de unas a otras en contracorriente con detergentes; si estos son alcalinos el tratamiento debe ser breve para evitar el deterioro de la fibra; las impurezas sólidas se separan en un doble fondo. Del lavado resultan dos productos: la lana lavada y la lejía.

15.3.2.1 Aprovechamiento de la lejía

Se extrae en primer lugar la lanolina o "grasa de lana" con disolventes (tricloroetileno, naftas) o por centrifugación. Esta lanolina está constituida en un 60% por grasas no saponificables (esteroides: colesterol, lanosterol y alcoholes superiores). Decolorada y desodorizada se utiliza en cosmética y farmacia.

> Se destila a vapor para obtener un producto sólido, "estearina de lana", con aplicaciones semejantes a la lanolina, y otro líquido, "oleína de lana", poco saponificable que se utiliza para lubricar las fibras en hilatura (ensimado).

15.3.2.2 Tratamiento de la lana lavada

El lavado no elimina una serie de residuos, especialmente vegetales, que dificultan la hilatura y el teñido. Tales residuos se eliminan por tratamiento con ácidos diluidos, sulfúrico o clorhídrico, para hidrolizar los componentes celulósicos, y luego el producto centrifugado se deseca en "estufas de carbonización" con aire que circula a 115°C, y se lava primero con sosa diluida y luego con agua.

El tratamiento final es un blanqueo con SO_2 gaseoso, o disoluciones de bisulfito sódico, o bien oxidantes, H_2O_2, $KMnO_4$, etc. El tono blanco se mejora con colorantes ópticos, por ejemplo azules complementarios del color amarillento que resulta del blanqueo.

Es muy importante que los tratamientos no degraden apreciablemente el tamaño de las fibras de lana, ya que su resistencia, y por tanto su cotización, depende de su longitud.

15.4 LOS HUESOS

15.4.1 Constitución del hueso animal

El hueso animal está formado fundamentalmente por el tejido óseo, que contiene fosfato tricálcico cementado por una escleroproteína, la *oseína*. Su composición media se da en la tabla 15.3.

Tabla 15.3 Composición de los huesos.

Fosfato tricálcico	45%
Oseína (4% de N)	28%
Grasa	10%
Cal, sílice, Ca_2F	5%
Humedad	12%

La industria química aprovecha los tres primeros componentes o sus derivados. La economía de escala exige contar con una cantidad suficiente de materia prima, con coste de transporte bajo, por lo que se recurre a los mataderos.

15.4.2 Aprovechamiento de los huesos

El orden de tratamiento clásico es el siguiente:

a) Separación de la *grasa* por extracción con disolventes o con agua y vapor a presión. Mejor es lo primero para evitar la pérdida de proteínas.

b) Extracción de la proteína, fundamentalmente colágeno. Se solubiliza por tratamiento con agua a presión (120°C = 393 K) que ocasiona una dispersión coloidal, un caldo que coagula en frío y una vez secado se corta. El producto puro es la *gelatina* de huesos, y el menos puro, de una segunda extracción, es la *cola.*

c) El residuo de las operaciones anteriores contiene 30-35% de P_2O_5 y un 1% de N —residuo de oseína— que después de seco se moltura para transformarlo en s*uperfosfato cálcico.*

Otra variante es el *proceso a la oseína o al clorhídrico:* el hueso desengrasado, seco y molido, se trata con HCl al 8% para disolver los componentes minerales:

$$Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow Ca(PO_4H_2)_2.$$

El residuo orgánico es una *gelatina de óptima calidad,* después de purificar la disolución con agua de cal, concentrarla y coagularla en frío. Del líquido ácido se puede precipitar el

fosfato dicálcico con cal. Este "fosfato precipitado" se calcina y da pirofosfato, $Ca_2P_2O_7$, que sirve para moldes de fusión del cobre y para obtener porcelana fosfática.

Otro método de aprovechamiento es la pirogenación del hueso desengrasado, seco y triturado hasta carbonización. El "coque" resultante tiene una estructura muy porosa, constituida por partículas de fosfato y cal recubiertas del carbón activo resultante de la carbonización de la materia orgánica. Este producto se denomina *negro de huesos*, y se emplea mucho para decolorar líquidos por su elevado poder adsorbente. Este tratamiento interesa cuando los huesos mal conservados no pueden dar buena gelatina ni cola aprovechable.

15.5 LA SANGRE

15.5.1 Constitución y aplicaciones

La sangre, o tejido sanguíneo, está formada fundamentalmente por células (hematíes, leucocitos, plaquetas) suspendidas en un medio líquido o plasma. En la composición de dichas células predominan las proteínas. Además, el suero, que es la parte líquida que queda después de la coagulación, lleva disueltas sales, azúcares, hormonas y albúminas.

Para separar las proteínas globulares del suero, la sangre se coagula con ácidos; la torta de las primeras se deseca y se utiliza como abono orgánico, o para piensos compuestos; del suero se separan las materias albuminoideas por evaporación y secado, que sirven para preparar colas de contrachapado.

Además la sangre tiene aplicación en opoterapia.

15.6 LA PIEL. CURTIDOS

15.6.1 Cuero. Estructura de la piel animal

El cuero es un material procedente de las pieles de los animales sometidas a procesos de curtido y acabado. Las distintas clases de cuero proceden de animales muy diversos como vacas, cabras, camellos, cerdos, gacelas, vicuñas, avestruces, reptiles y peces, y difieren en estructura, propiedades y aspecto. Tienen muchísimas aplicaciones en zapatería, modas, guarnicionería, deportes, etc.; para peletería se usan osos, zorros, martas, visones, armiños, caracules, corderos, conejos, etc.

La piel animal está formada por una serie de capas de tejido epitelial y conjuntivo, de naturaleza fundamentalmente proteínica y fuertemente hidratadas (60-70%). La figura 15.1 representa, de forma general y esquemática, el corte transversal de una piel fresca en la que sólo las capas A y B constituyen la piel propiamente dicha, pues la C (grasa o tejido adiposo) y la D (carne, tejido muscular) son capas subyacentes que pueden quedar adheridas al deshollar el animal, y deben eliminarse por raspado.

Desde la dermis, donde se aloja el folículo piloso, los pelos del animal asoman al exterior a través de la epidermis. En la dermis también se sitúan glándulas sudoríparas, terminales nerviosos y capilares sanguíneos, que no se representan en la figura.

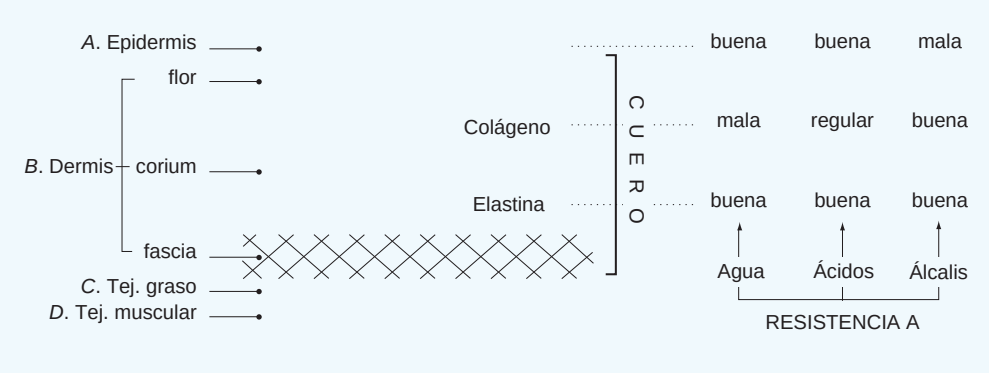


Figura 15.1 Corte transversal de la piel y esquema de la resistencia química de sus constituyentes.

La epidermis es de estructura compacta, resistente y poco permeable, como corresponde a su función protectora. Está constituida por una proteína fibrosa, la queratina, muy rica en *cistina*, cuyos enlaces disulfuro sirven para entrecruzar las moleculas, que hacen a la epidermis compacta y resistente. Como se indica en la figura, los álcalis atacan la epidermis, que resiste bien el agua y los ácidos.

La dermis (*"corium"*) es la parte de la piel más importante. La forman dos clases de substancias: *a) el colágeno*, proteína fibrilar de alto grado de polimerización, resistente mecánicamente, con función estructural de sostén, y que está formada por glicina y prolina principalmente, más otros diez aminoácidos, *pero sin cistina*; y *b) la elastina*, de menos desarrollo molecular, aunque también fibrilar, de naturaleza elástica, que actúa cementando las fibras de colágeno. En la elastina predominan los monoaminoácidos alifáticos y con algo de cistina.

> Las caras superior e inferior de la dermis están formadas por células diferenciadas, más apretadas en la primera y menos en la segunda; la capa hialina —"flor" para los industriales— tiene importante papel en el aspecto más o menos brillante del cuero final. Debe conservarse en el tratamiento. La fascia tiene células más sueltas que la hacen muy permeable.

En figura 15.1 puede verse que el colágeno y la elastina tienen resistencia química muy diferente, debido probablemente al distinto grado de polimerización de los aminoácidos y al diferente grado de reticulación de las espirales moleculares unidas por puentes de hidrógeno. La elastina es muy poco atacable, y para degradarla hay que acudir a acciones de tipo enzimático como, por ejemplo, la de la *elastasa* que es una enzima pancreática con acción específica sobre ella, ya que no ataca al colágeno ni a la queratina.

La estructura entretejida irregular es la base de las propiedades mecánicas del cuero: resistencia, elasticidad, flexibilidad y porosidad. En la figura 15.2 pueden verse distintas amplificaciones de la estructura la piel. Las fibrillas, cada una con ≈ 7000 moléculas de colágeno, se agrupan en haces de unas 50 cadenas que presentan

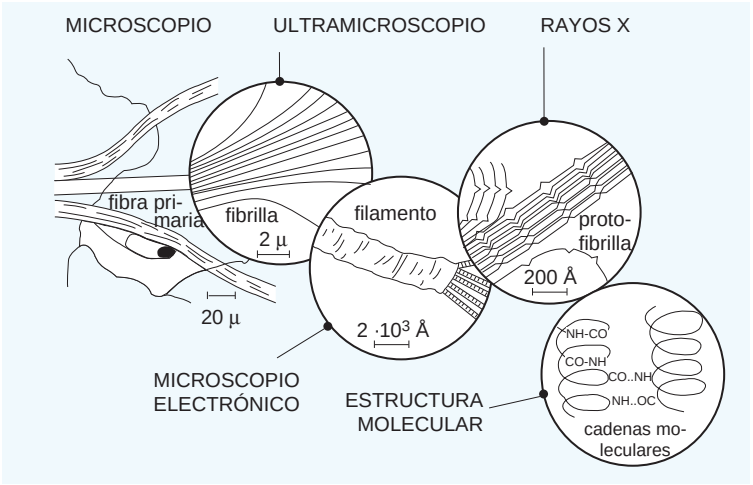


Figura 15.2 Estructura de la fibra de colágeno, según Q.S. BEAR.

una ligera torsión helicoidal para formar las fibras elementales visibles al microscopio. Estos haces tejen la red tridimensional. La textura del corión varía según las distintas zonas de la piel y por ello la elasticidad, resistencia y propiedades del cuero difieren en esas zonas.

15.6.2 Aprovechamiento de la piel. Curtido

La piel animal —la dermis en particular— es fisicoquímicamente, una materia coloidal orgánica, fuertemente hidratada. Después de deshollada tiene dos riesgos que la inutilizan para su empleo:

a) Si su humedad normal (60-70%) *disminuye* por debajo del 30%, se pudre rápidamente a causa de los microorganismos que atacan los grupos —NH_2 y =NH de los aminoácidos; pero con humedad inferior al 10% se acartona y se hace quebradiza:
b) Si la humedad *aumenta* por mojado, se plastifica, se reblandece y acaba por desintegrarse.

Para evitar estos inconvenientes y hacerla aprovechable es necesario reducir su sensibilidad a las variaciones de humedad y a la acción de los microorganismos, es decir transformarla en cuero por el proceso de *curtido*:

$$\text{piel} + \text{curtiente} \xrightarrow{\text{curtido}} \text{cuero}$$

La función del curtiente es la de penetrar en la piel y bloquear los grupos amino, y, a su vez, unir sus moléculas a las del coloide proteínico, aumentado el entrecruzamiento molecular, para hacerlo insoluble en agua o indispersable por el agua.

15.6.2.1 Preparación de la piel

La piel debe llegar a la *tenería* en buen estado de conservación. Si el transporte desde matadero a la tenería no es inmediato, hay que evitar la putrefacción desecándola hasta el 10-15% de humedad bien por exposición al sol y al aire seco, bien por impregnación en salmuera. Modernamente se usa la refrigeración con hielo molido o en cámaras, que permite conservarla varias semanas. Este tratamiento previene el deterioro de la flor, que disminuiría la calidad del cuero.

La primera operación es, por tanto, el *reverdecimiento* de la piel, que se realiza lavando las pieles en tambores giratorios, o "batanes", al menos durante 6 horas, donde se humedecen y pierden la sal por lavado y disolución de ésta en agua. Las pieles frescas se someten también a esta operación para eliminar tierra y estiércol. Al agua se añaden agentes bactericidas, humectantes y enzimas proteolíticas.

La segunda operación es la eliminación de todas las adherencias a la dermis; o sea remoción de la materia queratínica — epidermis y pelo (salvo las de peletería)— y las materias grasas y musculares adheridas. La epidermis, que es una magnífica pared protectora, debe eliminarse para que las materias curtientes penetren por ambas caras, de lo contrario la absorción sería lenta e incompleta.

Los tejidos grasos y musculares se rebanan por *acuchillado* y pueden aprovecharse para extraer grasa y colas o gelatina, como vimos al tratar de la oseína.

La eliminación del pelo es el *depilado o apelambrado* y puede hacerse biológicamente utilizando *bacterias o enzimas*, o *químicamente*. El depilado químico es el más utilizado por la sensibilidad de la queratina a los álcalis; se le llama *encalado* porque se hace con cal, que es un álcali barato, y lejías viejas, que aportan queratina degradada indispensable o bien Na_2S en proporción de 25% respecto a la cal.

La solubilización de la queratina es una hidrólisis:

$$\underset{\text{(queratina)}}{R-CH_2-S-S-CH_2-R'} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{(tiol)}}{R-CH_2-SH} + \underset{\text{(ác. sufénico)}}{R'-CH_2-SOH} \longrightarrow \underset{\text{(aldehído)}}{R-CHO} + SH_2$$

Los aldheídos reaccionan con grupos amínicos de proteínas:

$$R-CHO + NH_2-CH_2-R' \longrightarrow R-CH_2=N-CH_2-R'$$

volviéndose a formar macropolímeros, pero con enlaces dobles; por ello no basta con la cal.

Los caldos viejos tienen aminas de menor peso molecular, más reactivas con los aldheídos que las proteínas, evitándose la "inmunización" de la queratina.

El tratamiento con Na_2S o NaSH tiene diferente acción por tres razones:

a) Degrada la queratina por mayor efecto hidrolítico de la sosa

$$Na_2S + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2\,NaOH + CaS$$

b) Reduce la cistina a cisteína que se retiene por la cal

$$2\,SH^- + R-S-S-R \longrightarrow S_2^{2-} + 2\,RSH$$

c) Destruye los ácidos sulfénicos ayudando a la hidrólisis:

$$R{-}SOH + 2\,SH^- \longrightarrow R{-}SH + H_2O + S_2^{2-}$$

El tratamiento alcalino afloja los pelos porque destruye la grasa del bulbo piloso, y facilita la separación con raspadores.

La depilación con enzimas proteolíticas del páncreas (pancreatina) o cultivos bacterianos (*Bacillus subtilis*), que atacan la epidermis y las raíces del pelo, se usa especialmente con pieles de cabra (cabritilla), de estructura muy resistente, pero es inadecuada para las de cordero porque ataca la flor. También se ha utilizado el depilado con *Lactobacillus*, que produce ácido láctico, ayudado con algo de enzima proteolítica, aunque necesita un encalado para quitar los pelos más finos.

Los pelos separados se emplean para fieltros y para recubrir superficies —paredes, muebles, estuches— con la técnica del "flocage", que consiste en pulverizar el pelo, molido no muy fino, sobre las superficies a recubrir impregnadas de un barniz secante recien aplicado.

Cuando interesa no degradarlo, el pelo se protege durante el encalado, mediante un tratamiento previo con ácidos lignosulfónicos u otros compuestos que forman combinaciones superficiales lábiles; o se encala la piel por el lado de la carne, por embadurnado y no por inmersión.

La tercera operación, la *purga*, se hace a consecuencia de la anterior, pues el tratamiento alcalino provoca una saturación de iones OH del colágeno (pH = 12), que impide la penetración del curtiente, taninos o sales de Cr, ya que éstos precipitan al contacto con la cara externa de la piel bloqueando la penetración más profunda. Como el lavado con agua es insuficiente, se hace con ácidos débiles para no atacar el colágeno. La purga consiste por tanto, en un primer lavado con agua y un segundo con ácidos orgánicos —débiles— tamponados.

La cuarta operación es el rendido, que facilita la penetración más profunda y la acción más intensa del curtiente. Se realiza por la acción simultánea o sucesiva de los caldos de encalado y enzimas pancreáticas, como elastasa y tripsina, que tienen una eficaz acción de limpieza, eliminando los componentes hidrolizados, aunque pueden atacar la flor.

La quinta operación es el piquelado o adobado, y tiene por objeto cambiar la carga de los aminoácidos, haciéndolos electropositivos, lo que se consigue mediante ácidos fuertes

$$\left.\begin{array}{l} {}^-COO{-}R{-}NH_2 + 2\,H^+ \\ COOH{-}R{-}NH_2 + H^+ \end{array}\right\} \longrightarrow COOH{-}R{-}NH_3^+$$

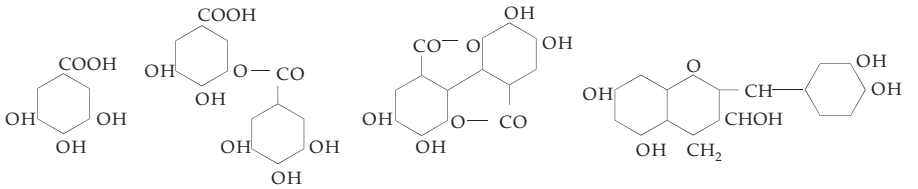
Así, la piel queda lista para el curtido propiamente dicho, ya que su carácter catiónico es compatible con la naturaleza de los productos curtientes.

15.6.2.2 Curtido

El curtido es una artesanía antiquísima[1]. Existen varios tipos de curtido, bien para los distintos tipos de pieles, bien para conseguir productos de diferentes características. Según los agentes utilizados se clasifica en curtido vegetal, mineral o condensante.

Curtido vegetal

Los curtientes vegetales típicos son los *taninos* (véase el capítulo 16) con dos tipos principales: los derivados del ácido *gálico* y los derivados de la *catequina*.



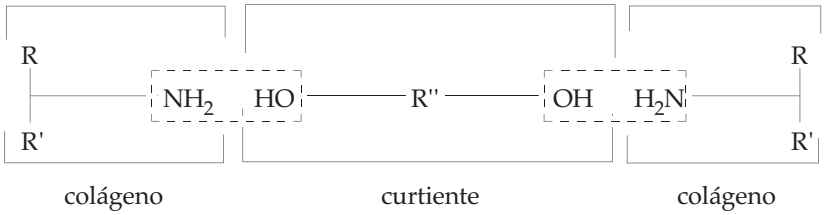
El ácido gálico y sus derivados digálico y elágico son los taninos gálicos, bien libres o bien como glucósidos esterificando los OH de glucosa. Los taninos dan pirogalol por pirogenación. La catequina, tipo de los taninos catéquicos, produce la pirocatequina.

Los taninos se extraen de maderas (quebracho, encina, castaño), de hojas (zumaque, gambir), de cortezas (pino, acacia, castaño), de frutos tipo bayas y de agallas. Los *taninos hidrolizables* son ésteres o glucoderivados del ácido gálico que se hidrolizan dando componentes de menor peso molecular. Por ejemplo, el ácido quebulínico lo hace en trigaloil-glucosa y ácido quebúlico.

Los curtientes vegetales son hidrosolubles y pardos, dan al cuero su olor típico, al oxidarse se obscurecen, floculan y sedimentan. Con sales de hierro forman intensos colores negros: tintas de hierro; por este motivo las tenerías deben cuidar mucho la eliminación de estos iones.

Hay también *curtientes sintéticos*, que son productos sulfonados de condensación con formol y fenoles. Resisten la formación de mohos, por eso se mezclan con taninos vegetales para evitar la oxidación y ayudan a dispersar y disolver sus componentes insolubles.

Los curtientes actúan ligándose a los grupos amino del colágeno de la siguiente forma:



[1] El curtido con alumbre se remota al antiguo Egipto. En la edad media eran célebras los árabes que preparaban el cordobán de cabra en Córdoba y el marroquí o tafilete.

El curtiente se aplica en polvo, estando las pieles húmedas y apiladas, o mejor en disolución, en pequeños estanques llamados *noques* y con concentraciones crecientes para evitar que el efecto astringente del producto cierre la superficie impidiendo una penetración más profunda. Antiguamente se removían una vez al día y se cambiaba la casca curtiente después de varios meses, y el proceso duraba hasta un año. Actualmente, aplicando extractos de taninos y productos sintéticos sobre pieles tensadas en bastidores y calentadas, se consigue en pocas semanas; incluso con productos concentrados en batanes, puede acortarse a menos de una semana.

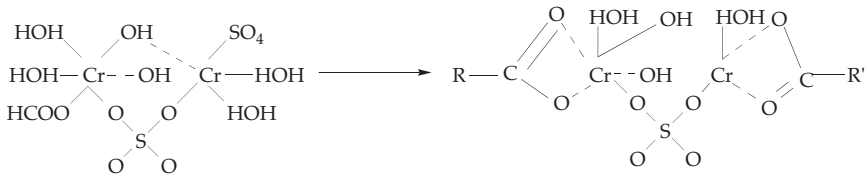
El curtido vegetal hace aumentar enormemente el peso de la piel. Proporciona cueros pesados, impermeables, resistentes a la abrasión, flexión y tracción por lo que se emplea para curtir pieles de vaca y obtener suelas, correas de transmisión, monturas y arneses, etc. La badana —piel de cordero— se suele curtir también con polvo de zumaque, curtiente pirogálico.

Como los cueros de suela se venden al peso, a veces se les ablanda por impregnación de H_2SO_4 y luego se sumergen en solución de $BaCl_2$. Por eso en el control de recepción debe investigarse este posible fraude, por la presencia de $BaSO_4$ en las cenizas.

Curtido mineral

Los curtientes minerales actúan ligándose a los radicales polares de las proteínas colágenas, para formar complejos de adición a través de sus átomos metálicos. Los más corrientes son el ion cromo, como sulfato básico, Cr (OH) SO_4 (curtido al cromo) y el aluminio como alumbre $AlK(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ (curtido blanco).

El Cr (III) por su capacidad de formar complejos con los aniones carboxílicos se anioniza y repele los ligandos aquo, que al basificarse se reemplazan por oxhidrilos aumentando el tamaño del complejo. Los puentes de OH son muy estables y resisten la disociación. Esta es la ventaja del Cr frente al Al, Fe, Ti, etc.



El efecto curtiente se consigue cuando la basificación del complejo alcanza el 30 al 50% y cada molécula tiene de 2 a 4 átomos de Cr.

La operación se realiza en tambores rotatorios con sulfato de Cr^{3+}, y para evitar que se hinche la piel se *piquela* con NaCl y sulfúrico o fórmico. El proceso de curtido dura unas 6 horas, se basifica con bicarbonato sódico y modernamente con carbonato magnésico que permite una basificación automática.

El agotamiento del baño no es completo y siempre queda cromo, de ahí el carácter contaminante de los vertidos. El Cr^{3+} no es tóxico para las plantas ni los animales, sobre todo en condiciones neutras, ya que es insoluble, pero el Cr^{6+} es irritante y carcinógeno. El cromo se oxida en medio alcalino y se reduce con materia orgánica en medio ácido, lo que sucede muy rápidamente durante el curtido. Las regulaciones internacionales han impuesto límites muy bajos al cromo y otros metales pesados en

las aguas, aire y terrenos, por lo que los residuos del curtido se precipitan como lodos para reciclarlos o verterlos controladamente.

Con una menor proporción curtiente/piel que en el caso anterior se obtienen cueros más ligeros, finos, permeables y transpirables, por lo que se emplean como pieles más finas —boxcalf o ternera, cabritilla— destinadas a marroquinería, zapatería —cueros de empeine— tapicería, etc.; aplicaciones en las que la conservación de la *flor* es importante para conseguir un buen abrillantado. Estas pieles se venden por superficie, no por peso.

El curtido con alumbre produce un cuero blanco y duro que se suaviza con lubricantes, pero desgraciadamente no resiste el agua, que hidroliza las sales de aluminio; la operación se lleva a cabo en medio ácido y se basifica al final. Puede combinarse con curtientes vegetales para mejorar la calidad y si se añade en el curtido al cromo aumenta la captación de este elemento.

Curtido condensante

En este caso, la unión curtiente-colágeno se produce por condensación con formaldehído, sulfocloruros y aceites grasos insaturados. Se utiliza en pieles finas, gamuzas y marroquinería, etc.

El HCOH provoca condensaciones entre moléculas de proteína, como las citadas en el endurecimiento de la caseína; pero no se usa solo sino con otros curtientes, porque produce un cuero rígido y hueco con textura desigual. La adsorción de formol es escasa en medio ácido aunque aumenta notablemente en medio alcalino; el formol se fija en los grupos primarios de lisina. Se utiliza para fijar el pelo y la lana en las pieles. Modernamente se emplea el aldehído glutárico, que curte mejor y da cueros blandos y voluminosos, pero algo amarillentos.

Los *sulfocloruros de alcohilo* ($R = C_{15} - C_{30}$), cuando se trabaja en baños que neutralizan el HCR liberado, se condensan según la siguiente reacción:

$$R-SO_2Cl + R'-NH_2 \dashrightarrow R-SO_2-NH-R' + HCl$$

Los *aceites curtientes* son los muy insaturados: de pescado, de linaza y de girasol. El buen curtido exige una oxidación simultánea o previa del aceite. Los ácidos grasos y los alcoholes formados por la oxidación se fijan a los grupos básicos de la piel, curtiéndola. La acroleína —identificada en los baños de curtido al aceite— parece fijarse por condensación análoga a la del formaldehído.

Después del curtido el aceite sobrante se extrae por presión, luego se lavan los cueros con lejías alcalinas para separar en forma de jabones solubles los restos de curtiente no fijado. La parte oleosa, *degrás*, se recupera con ácidos, y puede emplearse para el acabado de ciertas pieles.

El curtido al aceite produce cueros de gran suavidad, porosidad y flexibilidad, muy humidificables, por lo que admiten bien el tinte. Se utilizan para gamuzas y guantería.

15.6.2.3 Acabado del cuero

Para mejorar el color, el brillo y la suavidad y flexibilidad se llevan a cabo unas operaciones de acabado, que son: tinte (color), engrasado (suavidad) y secado (humedad).

Previamente se recortan las piezas y se aprovechan los restos para obtener colas o gelatinas por hidrólisis del colágeno.

Los colorantes dependen del tipo de curtido. Los cueros al cromo, que son ácidos, exigen colorantes aniónicos —tipo azoico—. Los de curtido vegetal, que retienen substancia aniónica, exigen colorantes catiónicos, de lo contrario necesitan acidificación previa.

Para el engrase se utilizan aceites oxidados, el "degrás", derivados aniónicos, catiónicos o anfóteros de las grasas (véase el capítulo 16). Estos aceites bloquean los grupos hidrófilos y suavizan el roce de las fibras de colágeno lubricando y evitando la reunificación por humidificación y secados sucesivos, para que no pierdan la cualidad de "respirar", apreciadísima e insustituible, que no se consigue con los plásticos.

Los demás tratamientos de acabado para mejorar la presentación, planchado, abrillantado y satinado, no suponen operaciones químicas.

15.6.3 Pieles de peletería

Como el valor de las pieles está precisamente en el pelo, la preparación y curtido son algo diferente de las anteriores.

El descarnado se realiza como antes, pero el piquelado, el curtido y el lavado sólo se practican por el lado de la fascia, por impregnación con cepillos, nunca por inmersión. El curtido más frecuente es el mineral con alumbre potásico. El lavado final se hace con lejías ligeramente alcalinas. Se terminan con un engrasado.

15.6.4 La industria del cuero

En España se sacrifican anualmente unos 2 millones de reses y casi 12 millones de ovejas y cabras (1987) con un valor de producción de cueros de 150 000 millones de pesetas (1985) y un valor añadido de 42 000 millones de pesetas. Esta industria tiene 20 000 personas empleadas.

Actualmente el sector sufre gran competencia de las materias plásticas de imitación, más baratas, pero sin las cualidades excepcionales de la pieles y curtidos.

EJERCICIOS

1. ¿Cuáles son los productos químicos más importantes que pueden obtenerse de la leche y qué aplicaciones tienen?
2. Trácese un diagrama de flujo cuantitativo de la obtención de lactosa cristalizada a partir de 10 000 m^3/día de suero de leche de oveja. Estímese el coste de producción del kilogramo de lactosa. (Consúltese la bibliografía.)
3. ¿De dónde y cómo se obtiene la lanolina? ¿Qué aplicaciones tiene?
4. ¿Qué diferencia hay entre los productos llamados cola animal y gelatina? ¿Cómo se justifican, desde el punto de vista de la estructura molecular, sus distintas aplicaciones? (Consúltese la bibliografía.)
5. ¿Qué es el negro de huesos? Explíquese su estructura fina y justifíquese con ella su aplicación principal.
6. Trácese un esquema general del aprovechamiento de los huesos de animales recién sacrificados. Calcúlese los rendimientos en productos finales partiendo de 50 t/día de huesos frescos.
7. Expónganse y justifíquense las sucesivas operaciones que transforman la piel en cuero.
8. En cuanto a materias primas y a la forma de tratamiento, ¿en qué se diferencia un cuero de suela y un cuero de empeine? ¿Por qué los primeros son mucho más impermeables?
9. ¿Por qué no basta el tratamiento con cal para eliminar la queratina epidérmica? ¿Qué métodos hay para perfeccionar la acción de la cal?
10. Una fábrica de curtidos recibe pieles saladas que ha de lavar en tambor rotatorio en cargas de 300 kg (250 kg de pieles + 50 kg de sal) alimentado continuamente con 10 kg/min de agua fresca. El volumen de régimen de agua en el tambor es de 1500 litros. Las pieles lavadas quedan empapadas con 400 kg de líquido. El lavado ha de continuar hasta que el desalado de la piel sea de 0,4 kg de sal/100 kg de piel seca. Admitido que la disolución de la sal en el agua es instantánea, calcúlese cuál será la duración mínima del lavado de cada carga.
11. Explíquese el fundamento y justificación del piquelado.
12. Relaciónense los tipos de curtientes conocidos —según su naturaleza y forma de actuar con el colágeno— y detállese el comportamiento de uno de cada tipo.
13. ¿Cuál es el objeto del engrase final de los cueros? Desde un punto de vista fisicoquímico, relaciónese la práctica y el efecto de esta operación con la lubricación untuosa e hidrodinámica.

BIBLIOGRAFÍA

J. HOLZ y E. BANCHER: *Bau und Eigenschaften der organischen naturstoffe.* Ed. Springer, Viena, New York. 1965.
R. K. ROBINSON: *Modern Dairy Technology*. Elsevier. London. 1986.
R. EARLY: *The Technology of Dairy Products*. VCH Publishers Inc New York.
R. VEISSEYRE: *Lactología Técnica*. Acribia. Zaragoza. 1988.
P. F. FOX: *Developements in Dairy Chemistry*. Acribia. Zaragoza. 1988.
E. SPREER: *Lactología Industrial*. Acribia. Zaragoza. 1991.
A. ECK: *El queso*. 1990.
P. ALEXANDER y R.F. HUDSON: *Wool, its Chemistry and Physics.* Chapman and Hall. London. 1964.
K. BIENKIEWICZ: *Physical of Leather Making.* Robert E. Krieger Publ. Co. Malabar Florida. 1983.
H. HERFELD: *Bibliotek des Leders.* Umschau Verlag. Frankfurt. 1987.
E. HASLAM: *Chemistry of Vegetables Tannins*. Acad. Press. London, Neu York. 1966.
R. HOUWINK y G. SALOMON: *Adhesion and Adhesives* (2 vol) Elsevier. Amsterdam. 1965 y 67.
C. H. ALAIS: *Ciencia de la leche*. Reverté. Barcelona. 1988.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

16

LA BIOSFERA II: MATERIAS EXTRACTIVAS VEGETALES

Prof. Dr. SEGUNDO JIMÉNEZ GÓMEZ

16.1 La biomasa vegetal
16.2 Almidones y sus materias primas
16.3 Azúcar: sacarosa
16.4 Las pectinas
Ejercicios
Bibliografía

16.1 LA BIOMASA VEGETAL

La biomasa vegetal, o biomasa primaria, ha sido definida por la FAO como el conjunto de plantas terrestres y acuáticas, junto con sus derivados, subproductos y residuos producidos en su transformación. El término comprende, pues, a las materias hidrocarbonadas, no fósiles, producidas mediante el proceso básico de la fotosíntesis, que fija y reduce el anhídrico carbónico.

Se han hecho diferentes estimaciones de la producción de biomasa primaria, que puede evaluarse con suficiente garantía entre los 155 (BASSHAM) y 170 Tkg (WITTAKER) de materia seca anual, distribuida de la siguiente forma:

Área geográfica	Porcentaje de la producción total
Bosques y montes bajos	45-47
Prados y estepas	10-11
Desiertos	0,2-1,6
Cultivos agrícolas	5,5-7
Aguas continentales	2,6-3,2
Océanos	32-35

Muchas de estas formas de biomasa constituyen excelentes materias para extraer u obtener productos de interés químico industrial, al margen de su utilidad directa en industrias agroalimentarias y forestales.

En este capítulo se estudiarán industrias de carácter extractivo a partir de materias primas procedentes de cultivos agrícolas, como son los casos del almidón, azúcares y pectinas. Y en temas sucesivos se estudiarán el árbol, como suministrador de materias primas (Capítulo 17), y los vegetales marinos (Capítulo 20), además del tratamiento separado que por su especificidad y alcance merece el tema dedicado a las Grasas (Capítulo 18), cuyas materias primas se encuentran en la biomasa vegetal y animal.

16.2 ALMIDONES Y SUS MATERIAS PRIMAS

16.2.1 Materias primas

El almidón es el hidrato de carbono de reserva de las plantas, y se encuentra difundido en los más diversos órganos, aunque se acumula en frutos o tubérculos.

Inicialmente se forma en las hojas, por fotosíntesis; pero en la oscuridad se desdobla en azúcares que la savia transporta a otras partes de la planta, como semillas, frutos, raíces y médula de los tallos, donde se reconvierte de nuevo en almidón y permaneces allí como reserva.

Tabla 16.1 Composición de algunas materias primas para almidones.

Componente	Patata (%)	Maíz (%)	Trigo (%)	Arroz (%)
Almidón	16-30	55-70	63-65	79-82
Proteínas	0,5-2	8-10	8-14	7-9
Grasas	0,1-0,2	4-5	1,5-2,5	0,4-1
Fibra	0,5-0,8	2-3	0,5-2,5	0,9-1,5
Azúcares	0,2-0,4	2-3	1,8-2,5	-
Cenizas	1,0-1,5	1-2	0,4-0,8	0,5-1
Agua	60-80	15-18	13-16	12-15

El almidón se extrae principalmente de cereales —trigo, maíz o arroz— y de tubérculos, como la patata. La mayor producción procede del maíz; especie de la que, por hibridación, se han obtenido variedades particularmente ricas en almidón. En el caso del arroz no se emplea el grano comercializable para alimentación, sino los residuos y subproductos. El almidón obtenido de la patata se denomina *fécula*.

En la planta aparece en forma de gránulos cuyo tamaño y características varía, según su origen, entre 2 y 100 μm. Tanto en los cereales como en los tubérculos acompañan al almidón otras sustancias, como grasas, proteínas, azúcares, fibras y materias minerales (véase la tabla 16.1).

16.2.2 Procesos de extracción

El proceso de extracción es el mismo para todas las materias primas. En la figura 16.1 se muestra el esquema de la extracción a partir del maíz. Si se tratara de patatas, por ejemplo, el proceso se inicia con un lavado de la materia prima en tambores rotatorios, para someterla después a un rallado en húmedo a fin de liberar los granos de almidón de las células que lo albergan. Si se parte de cereales despolvados, el tratamiento se inicia con una maceración en agua sulfurosa (0,2% de SO_2) a unos 50°C durante 28 a 48 horas. Esto permite que el grano se esponje y se solubilicen las proteínas y otros compuestos solubles que dificultan la salida del almidón. El SO_2 evita la proliferación bacteriana y la formación de melanina (oxidación de la tiroxina), con lo que se evita el ennegrecimiento.

La maceración deja el grano con un contenido de humedad del orden del 45%, lo que facilita una primera molienda en la que se separa el germen sin romperlo. La pulpa obtenida contiene germen, cáscara, almidón y gluten. El germen se separa de la pulpa mediante un hidrociclón; por la parte superior sale el germen, mientras que por la parte inferior descarga la papilla, que se somete a una nueva molienda para agotar la liberación del almidón, y luego a una separación, por filtración, de cáscaras y fibras.

La papilla de almidón contiene de un 8 a 10% de gluten, que se separa por centrifugación. La operación suele hacerse en dos etapas: en la primera se separa el gluten

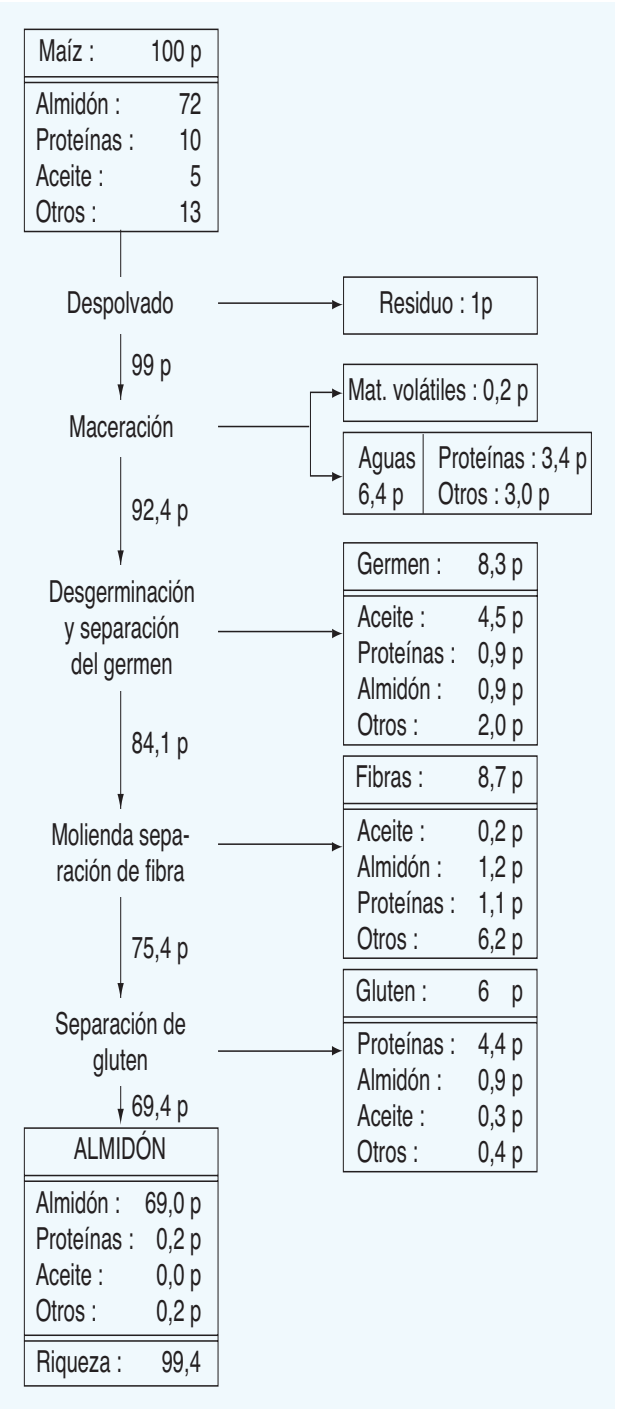


Figura 16.1 Extracción del almidón.

de buena calidad; pero como el almidón contiene todavía de 2 a 2,5% de gluten, éste se separa en una segunda centrifugación o mediante hidrociclones, con un lavado en contracorriente. El almidón se seca por pulverización. El producto final tiene un 18% de humedad, que, en promedio, es su valor de equilibrio con la humedad del aire.

Si se parte de patata no es precisa la maceración, pero el resto del proceso es el mismo.

El proceso de extracción genera una serie de flujos residuales susceptibles de aprovechamiento:

El *germen*, que equivale a algo más del 8% del grano, tiene un contenido de aceite del orden del 50%. Este aceite es de utilidad en farmacia y en industrias alimentarias, pues es rico en tocoferol y altamente insaturado —palmítico y linoleico—, por lo que se emplea para algunas dietas.

El aceite se separa por prensado y extracción a partir del germen seco y libre de almidón. La pulpa residual se destina a harina para pienso.

El *gluten* seco es un alimento valioso, pues tiene un 70% de proteínas y suele contener β-caroteno, que es la provitamina A. El inconveniente es que los aminoácidos no están equilibrados cuantitativamente para la dieta animal, ya que es deficitario en lisina y triptofano. La estructura helicoidal duplicada de sus cadenas polipeptídicas, proporciona al gluten propiedades viscoelásticas y cohesivas, y le da, además, mayor capacidad para retener gases. De ahí su apreciación en panadería como aditivo de levaduras.

> En ocasiones, el gluten de maíz se fracciona por extracción con disolventes —alcohol— y precipitación posterior, y se separa la zeína; una proteína que tiene interés como aglutinante en medicamentos y como recubrimiento de dulces de pastelería para evitar los efectos de la humedad atmósferica.

La *fibra* se utiliza para piensos.

Por último, las *aguas de maceración*, cuya carga de materia orgánica no permite su vertido a los cauces públicos, se suelen concentrar hasta un 50% de sólidos para ser utilizadas como nutriente para fabricar antibióticos y materias minerales. También se ha propuesto su uso para cultivar microorganismos (*Torula utilis* y *Candida utilis*) que después se emplean para fabricar piensos.

16.2.3 Estructura del almidón

El producto comercial es una mezcla de polisacáridos, entre los que predominan la *amilosa* y la *amilopectina*; en general, la primera se encuentra en menor proporción, pues varía entre el 18% (arroz) y 28% (maíz).

> La proporción de amilosa baja a veces hasta el 1%, como es el caso del sorgo. En otros casos ocurre lo contrario; hay variedades de maíz que pueden tener hasta el 80% de amilosa. Las variedades "céreas" de maíz y de mijo se acercan al 100%.

Cuando el almidón se dispersa en agua fría se distinguen al microscopio las partículas de almidón como cristalitos redondeados o incluso esferoides u ovoides que dan figuras de difracción con luz polarizada (Fig. 16.2).

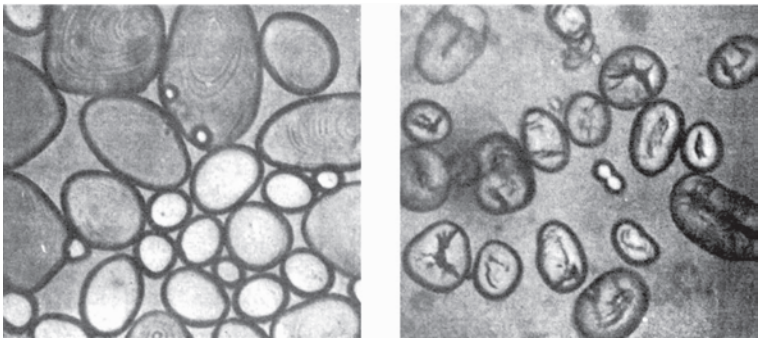
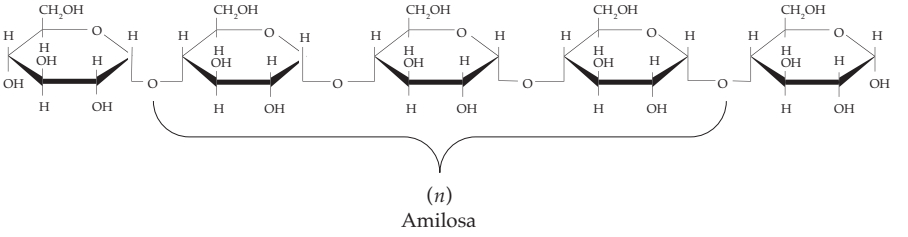
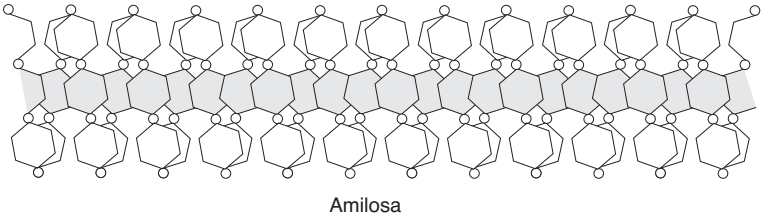


Figura 16.2 Almidón de patata (izquierda) y almidón de alubia (derecha), al microscopio.

La constitución admitida para la *amilosa* es:



que especialmente se puede representar así:

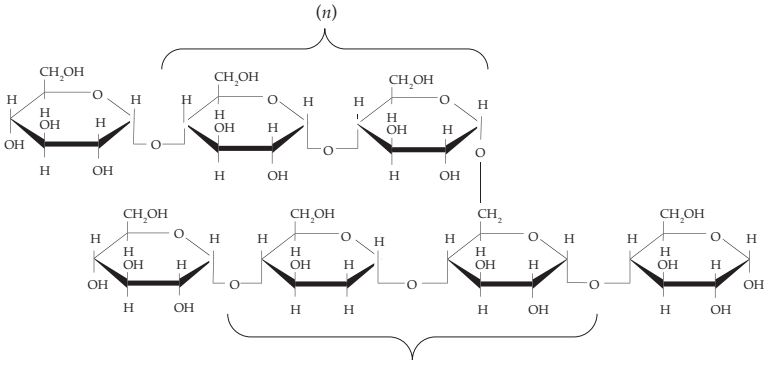


Es decir, son cadenas no ramificadas de restos de α-D-glucopiranosilo unidos por enlaces 1-4.

El tamaño molecular es muy variable: oscila entre 150 000 y 750 000. Esto se debe al diferente grado de polimerización (*n*) según el origen; en la amilosa de cereales *n* vale entre 1000 y 2000, pero en la procedente de patata *n* llega a valer 4500.

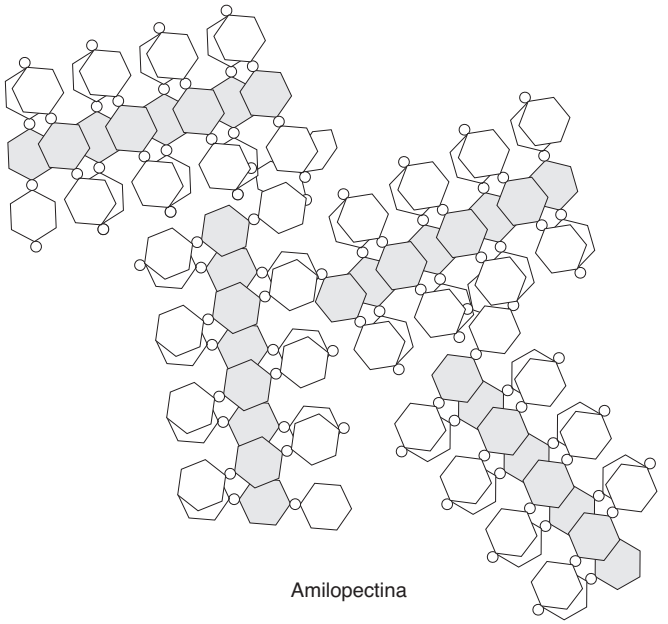
No se dispersa con facilidad en agua fría, pero en caliente se hincha formando el engrudo de almidón. La amilosa está situada en la parte interna de los gránulos y se colorea de azul con iodo.

La *amilopectina* es un polisacárido ramificado de α-D-glucosa con enlaces 1-4, como la amilosa, y también con enlaces 1-6, que es por donde se producen las ramificaciones. La estructura admitida es:



Amilopectina

La ramificación se produce a intervalos variables, entre 15 y 30 restos de glucosa, con una media de unos 25. Se acepta que las moléculas adopten formas de dobles hélices colocadas en paralelo:


Amilopectina

Esta estructura justifica la cristalinidad del almidón, debida, precisamente, a la amilosa. Su peso molecular es elevado; está comprendido entre 10^7 y 10^8. Por otra parte, cada 400 restos de glucosa la amilopectina tiene un radical fosfato, lo que equivale a un contenido de ~ 0,2% de P_2O_5.

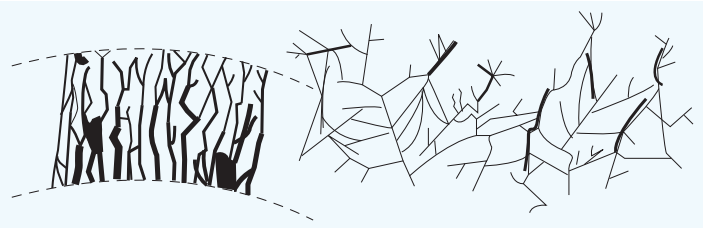


Figura 16.3 A la izquierda, capa externa del grano de almidón, seco. A la derecha hidratado. Según K.H MEYER

La amilopectina se solubiliza en agua caliente y da disoluciones transparentes y viscosas de carácter adhesivo.

Las propiedades particulares de cada una de las dos especies macroconstitu-yentes del almidón justifican las características y comportamiento de éste. Se trata de un polvo blanco, inodoro e insípido. Agitado con agua da una lechada que sedimenta poco a poco. En caliente forma engrudo, por hinchamiento de los gránulos de amilosa.

La figura 16.3 da idea del proceso de hinchamiento de los gránulos y explica la alta viscosidad de los engrudos al expandirse la estructura de la amilopectina.

16.2.4 Aplicaciones directas del almidón

El almidón tiene aplicación inmediata como espesante, como carga, como estabilizador de dispersiones y como adhesivo (engrudo).

Como espesante y carga —activa— de productos alimentarios se emplea en la preparación de sopas, salsas, dulces, etc. En la preparación de helados hace, además, de estabilizador, al igual que en alimentos para niños. Tiene también una amplia aplicación en panificación, industrias conserveras, productos farmacéuticos, cosméticos, papelería, textil, moldeo de metales, etc.

La amilasa se emplea para el recubrimiento de frutas, productos glaseados y patatas fritas, pues evita la adherencia y los riesgos de oxidación.

16.2.5 Almidones modificados.

El almidón tiene también otras aplicaciones tras su transformación por diferentes tratamientos químicos, con los que se modifican el tamaño de las moléculas o la *reactividad* de sus oxhidrilos, que a su vez influyen en la viscosidad de sus disoluciones, las características gelificantes y la estabilidad de los geles.

La modificación del tamaño molecular se consigue actuando sobre las uniones 1-6 de las ramificaciones de la amilopectina, mientras que las reacciones más significativas de carácter hidrolítico se localizan, como es lógico, en los carbonos 2, 3 y 6 de las unidades de glucosa, que son las que soportan los grupos OH. De todas formas, la reactividad de los almidones varía también según el mayor o menor número de uniones intercatenarias por puentes de hidrógeno.

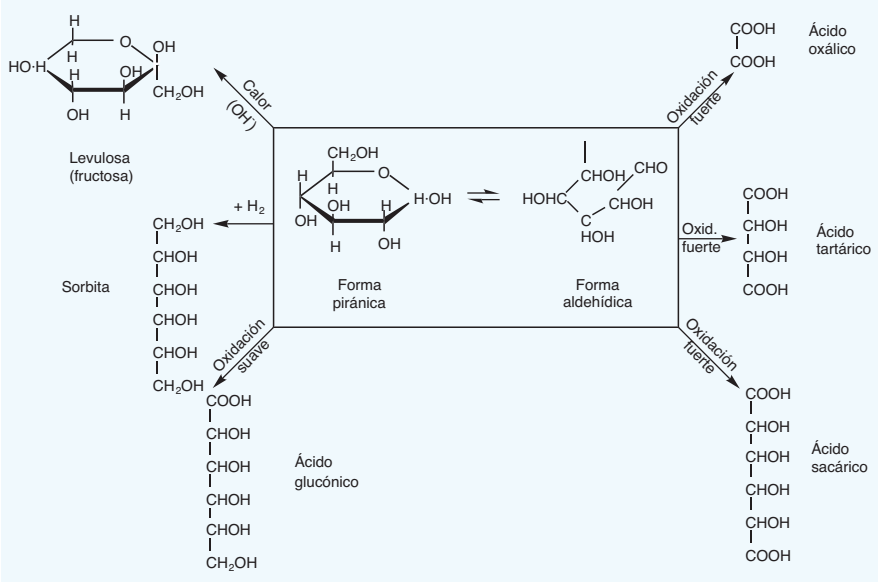


Figura 16.4 Productos de la transformación química de la D-glucosa.

La reactividad se favorece disminuyendo este tipo de enlaces por precipitación del almidón disperso en agua con acetona o etanol; el precipitado es pulverulento y debe secarse rápida y completamente. También se reactiva por secado azeotrópico, en el que la destilación deja un residuo de almidón, disperso en el disolvente no acuoso (piridina).

Industrialmente, la forma de reactivación más habitual consiste en tratar la papilla con NaOH y ClNa; éste último dificulta el hinchamiento de los gránulos indicado en la Figura 16.3.

Todos estos tratamientos conducen a los productos de aplicación industrial que se detallan a continuación.

Almidón pregelatinizado

Se obtiene moliéndolo con agua, durante varias horas, seguida de una calefacción de la papilla, con posterior desecación. El producto obtenido es soluble en agua fría con capacidad para formar geles, lo que permite su empleo en alimentos de preparación rápida, flanes, rellenos y salsas.

Hidrolizados de almidón

Las posibilidades van desde la hidrólisis parcial hasta la total.

Por hidrólisis parcial se obtienen almidones de baja solubilidad en agua fría, pero alta en agua caliente, de baja viscosidad, utilizados en la industria alimentaria como espesantes, o para dotar a los alimentos de una película protectora.

La *hidrólisis parcial con ácidos* (ClH 0,2 N a 50°C) actúa preferentemente sobre la amilopectina y permite obtener productos que también se disuelven y gelifican mejor y tienen menor viscosidad; se emplean como estabilizantes y para preparar jaleas.

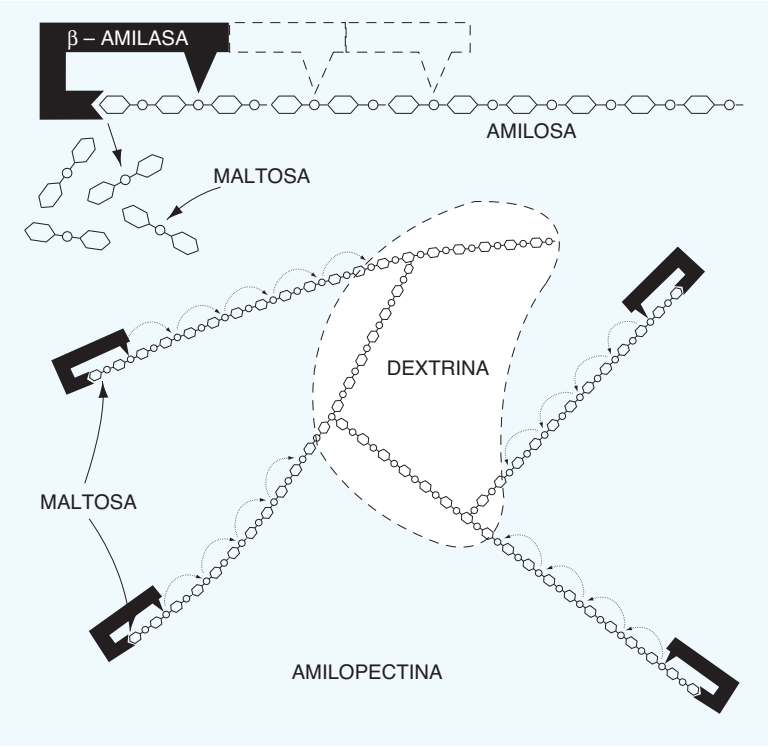


Figura 16.5 Parte superior: fractura de la amilosa por la β-amilasa, para dar maltosa. Parte inferior: producción dextrina por la β-amilasa.

La *hidrólisis a fondo, ácida o enzimática*, permite obtener jarabes y azúcares, muy empleados en la industria de bebidas. Alrededor de la mitad del almidón que se produce se destina a estos fines. El proceso ácido consiste en el tratamiento de la pasta con un ácido diluido —casi siempre clorhídrico—, hasta el grado de transformación deseado; el proceso se detiene en el punto requerido por alcalinización con CO_3Na_2.

La hidrólisis total produce dextrosa (D-glucosa casi pura). Cuando la reacción se completa, la suspensión se neutraliza, filtra y concentra para cristalizar la dextrosa. A partir de ella, y por vía química, pueden obtenerse varios productos de interés, como se indica en la Figura 16.4. Mediante el *Lactobacilus delbruckii* la dextrosa fermenta a ácido láctico CH_3-CHOH-COOH.

Si la hidrólisis es enzimática, y se regula convenientemente, puede obtenerse maltosa, disacárido de interés en la industria de fermentación alcohólica (Fig. 16.5).

Dextrinas

Las dextrinas son productos que se obtienen calentando el almidón seco en presencia de catalizadores, ácidos o alcalinos, en un proceso degradativo parecido a la hidrólisis pero de menor intensidad.

El calor rompe parte de las uniones 1-4 del almidón e incrementa las uniones 1-6, con lo que se disminuye la longitud de las cadenas moleculares, al tiempo que se incrementa la ramificación; esto determina una buena solubilidad en agua fría, menor

capacidad de retrogradarse y mayor resistencia a las enzimas. La β-amilasa tiene una acción análoga cuando no actúa a fondo.

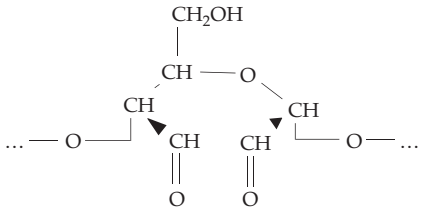
Dada su forma de preparación se denominan también pirodextrinas y se emplean como adhesivos y aglutinantes en sustitución de las gomas naturales. Entre ellos estan la goma inglesa y las dextrinas blanca y amarilla (Fig. 16.5).

Almidones oxidados

Por reacción del almidón con hipoclorito en medio alcalino se producen simultáneamente reacciones de oxidación e hidrólisis, que llegan a romper el anillo piránico por los carbonos 2 y 3, dando dialdehídos o dicetonas —carbonos secundarios— y ácidos. Se genera al menos un grupo carboxilo cada 25-50 restos glucósidos.

Se utilizan en alimentación para la preparación de salsas y mayonesas. No se retrogradan ni gelifican.

La oxidación con ácido periódico da dialdehído.



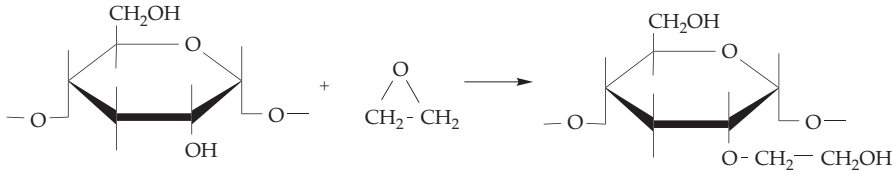
Almidones esterificados

La esterificación puede hacerse con muy diferentes tipos de ácidos, inorgánicos y orgánicos. Con NO_3H se obtienen los nitroalmidones, utilizados como explosivos. Con ácidos fosfóricos y fosfatos alcalinos, y con los ácidos acético, succínico, adípico, cítrico, e incluso con ácidos grasos de cadena más larga, hasta C_{16}, o bien con derivados como el acetato de vinilo, se obtiene un variado número de ésteres, con buena capacidad espesante y muy estables frente al frío, lo que permite su uso como espesantes y estabilizadores en un variado número de productos alimenticios, incluidos los congelados.

Almidones eterificados

Los productos eterificados gelifican establemente en forma sólida (rígida). Se usan como estabilizantes y espesantes en la industria textil y papelera y en las alimentarias, conserveras y de congelados. Una de las reacciones de eterificación más conocidas es la que se realiza con los óxidos de etileno o de propileno, de la que se obtiene "almidón hidroxietílico o hidroxipropílico".

Para ello el óxido de etileno o de propileno se hace reaccionar con una suspensión de almidón al 30-40%, a pH muy alcalino (11-13), formándose los derivados hidroxietil o hidroxipropílicos.



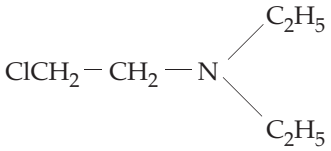
Mediante la reacción con clorhidrinas se pueden obtener derivados análogos con un grado de sustitución muy variado, que puede llegar a ser de 1 mol de grupo alquílico por mol de glucosa.

Almidones entrecruzados

Por reacción con moléculas bifuncionales como la epiclorhidrina, el oxicloruro de fósforo o anhídridos mixtos de ácidos orgánicos, se pueden conseguir productos con cadenas entrecruzadas, mucho más estables y de gran resistencia, con escasa tendencia al hinchamiento. Son de especial interés para alimentos congelados, sobre todo si el tratamiento se combina con esterificación.

Almidón cationizado

Se obtiene por reacción con cloruro de 2-diaminoetilo



que permite introducir en la molécula grupos amino terciarios, susceptibles de cargarse positivamente al dispersar el producto en agua. Se utilizan en papelería, incorporándolos durante la desfibración de la celulosa, pues favorecen el proceso al ser absorbidos, y dan mayor resistencia al papel. Son productos más viscosos que el almidón, que transmiten mejor la luz y sus dispersiones son menos retrogradables.

16.3 AZÚCAR: SACAROSA

16.3.1 Sustancias dulces en la Naturaleza

Todos los azúcares pertenecen al grupo de los hidratos de carbono y responden a la fórmula general de $C_nH_{2n}O_n$. Sin embargo, el que tradicionalmente se conoce como tal es la sacarosa, disacárido integrado por una molécula de glucosa y otra de fructosa. Prescindiendo de consideraciones estructurales de mayor alcance, la molécula de sacarosa se puede representar como sigue:

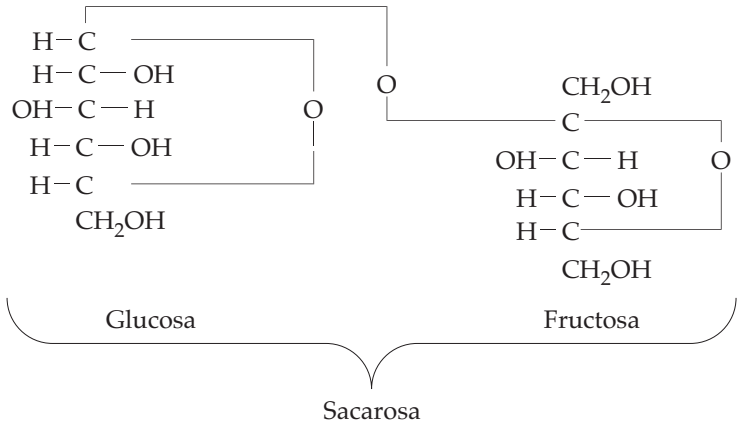


Tabla 16.2 Contenido de sacarosa en diferentes especies vegetales.

Producto	Sacarosa, %
Caña de azúcar	10-20
Maíz dulce	12-17
Mijo dulce	7-15
Jugo de palma	3-6
Boniato	2-3
Cacahuete	4-12
Cebolla	10-11
Remolacha azucarera	14-22

Además de la sacarosa, también se pueden emplear como edulcorantes la glucosa, fructosa, maltosa y lactosa. Con determinados fines alimentarios se utilizan la sorbita, manita y xilita. Las cantidades consumidas de todos estos tipos de azúcares son insignificantes frente a las de sacarosa. A ésta le sigue la glucosa, pero su consumo es sólo un 2% del de sacarosa.

En la naturaleza la sacarosa se encuentra en distintos órganos de las plantas fotosintetizadoras: hojas, tallos, frutos, semillas, raíces y ramas. El contenido varía según las especies, como puede verse en la tabla 16.2.

16.3.2 Materias primas para la sacarosa

De todas las materias citadas en la tabla 16.2 sólo se utilizan industrialmente como materias primas la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) y la raíz de la remolacha (*Beta vulgaris*).

La caña de azúcar procede de la India y fue introducida en España por los árabes, de ahí el nombre dado al producto —*alsukkar*—, típicamente árabe. Cristobal Colón la llevó a la zona Antillana y desde allí Hermán Cortés la introdujo en Méjico. No obstante, la expansión del consumo tuvo lugar ya entrado el siglo XVIII, como consecuencia del descubrimiento del azúcar por el francés Olivier de Serres (1705), y sobre todo cuando Napoleón, apoyándose en los trabajos de Margraff (1743), promovió el desarrollo de la industria azucarera; en 1812 fundó "fábricas imperiales" que utilizaban como materia la remolacha. En España se tardó más de medio siglo en introducir el cultivo de remolacha en la zona de Alcolea (Córdoba); la primera fábrica se instaló en 1877.

La caña de azúcar se cultiva en los países intertropicales y subtropicales, entre los 25° de latitud Norte y los 30° de latitud Sur. Requiere suelos nuevos y con buen drenaje. No es un cultivo esquilmante, ni requiere una excesiva fertilización. En el mundo hay más de 70 países que cultivan la caña de azúcar; de ahí que el 60% de la producción azucarera mundial sea de caña, aunque en España la proporción es muy inferior (del orden del 1%) ya que su cultivo sólo es posible en la zona costera andaluza, donde la Cordillera Penibética protege de los vientos del norte. Hay un reducido número de países, como USA, China y Japón, además de España, que producen azúcar de los dos orígenes: caña y remolacha. La caña se corta en el campo, se monda de hojas y extremidades y se conduce a la fábrica con prontitud.

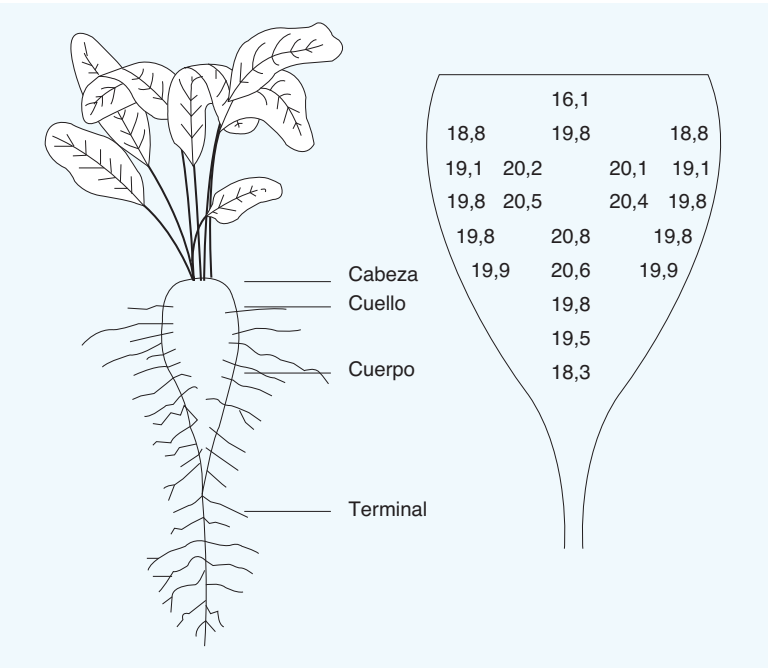


Figura 16.6 Planta de remolacha (izquierda) y corte de la raíz indicando la distribución del azúcar en la misma.

La remolacha es una planta bianual, con un fuerte geotropismo vertical, por lo que requiere suelos profundos y trabajados muy a fondo; el abonado se realiza también en zonas profundas. El cultivo es muy exigente en K_2O y en N, aunque también tiene una notable demanda de P_2O_5. Una cosecha de 50 t/ha exporta del suelo las siguientes cantidades de nutrientes:

N	3,6-5	kg/t de raíz
K_2O	5-6	kg/t de raíz
P_2O_5	1,5-1,7	kg/t de raíz
CaO	1,4-1,7	kg/t de raíz
MgO	1,8-2,2	kg/t de raíz

El N y el P_2O_5 influyen en el rendimiento bruto de cosecha, mientras que el K_2O interviene directamente en la fotosíntesis y, por tanto, influye en la riqueza de azúcar.

En la figura 16.6 se puede ver la planta de remolacha completa (izquierda), y la parte más importante de su raíz (derecha) con expresión completa del contenido en sacáridos de las distintas zonas. La parte superior (corona), que no figura en el esquema, contiene sólo un 2,5%, por lo que la raíz debe ser descoronada antes de su proceso.

La recolección debe ser oportuna: ni prematura —la riqueza sacarífera es baja— ni tardía, porque la sacarosa se *invierte* por acción de la invertasa y da glucosa y le-

vulosa, que cristalizan mal y van a los jugos residuales (melazas), y además son menos edulcorantes.

La producción azucarera es muy importante en la economía agrícola. La caña es mucho más productiva que la remolacha a pesar de ser mucho menos rica en azúcar que ésta. De aquí que uno de los esfuerzos de los últimos años en la industria del azúcar se haya dirigido hacia el logro de mayores rendimientos por hectárea; así, en los países de la U.E se ha pasado de una media de 38,5 t/ha en las décadas de los años 60 y 70 a las 51 t/ha en la campaña 1988-89.

En Brasil el rendimiento llega a las 55 toneladas por hectárea. De 1 t de caña se obtienen (fermentación) 66 litros de etanol, con cuya producción trata ese país de paliar su deficiencia petrolera, sustituyendo con él a las importaciones de gasolina. Con los 3500 litros de etanol producidos por hectárea y año pueden funcionar unos 3 automóviles/año, suponiendo cilindrada y recorridos medios.

La remolacha se arranca y monda de hojas y de rabos y se descorona. En la fábrica, el tratamiento debe iniciarse lo antes posible, pues el azúcar contenido se pierde paulatinamente a razón de hasta 1 kg/t día[1].

16.3.3 Extracción y procesado del azúcar

La diferente naturaleza de las dos materias primas impone diferencias sustanciales de proceso en las primeras fases del tratamiento, es decir, hasta obtener el jugo; después es esencialmente el mismo. En la figura 16.7 se muestran los procesos en forma de un único esquema.

La caña, de carácter leñoso, se pasa primero por *máquinas cortadoras* y luego por *rodillos desmenuzadores* que la aplastan haciéndola soltar parte del "jugo" al tiempo que facilitan la posterior acción de los *molinos* —rodillos triples— en los que la caña se riega con un 20% de agua al tiempo que se desintegra, comprime y descomprime para arrastrar el azúcar y agotarla todo lo posible. Este "jugo indirecto" se une al anterior y el conjunto se purifica y trata como luego se indica. La caña agotada se llama "bagazo" y se emplea directamente —a pesar de llevar 50% de humedad— como combustible en la propia fábrica, para producir vapor de agua, o se aprovecha en las papeleras por su calidad celulósica, o se aglomera para obtener "celotex".

La remolacha se analiza al llegar a fábrica y se lava para eliminar el material silíceo que le acompaña. Luego se corta en rodajas delgadas, *cosetas*, mediante unos molinos de platos horizontales. Las cosetas se tratan con agua caliente en contracorriente, en una *batería de difusores*. La calefacción del agua (70-80°C) es imprescindible para destruir el ectoplasma celular y posibilitar la difusión de azúcar al exterior de la célula. Se obtiene así un jugo y queda un residuo agotado, conocido como pulpa, formado por gran parte de la fracción "no-azúcar" de la remolacha.

La pulpa contiene entre un 92 y un 98% de agua y debe secarse bien y pronto, para evitar su destrucción por los microorganismos. La pulpa verde, y el bagazo en su caso, se prensan antes del presecado, hasta conseguir un contenido de materia seca del 18 al 24%, con lo que se consigue un considerable ahorro de calor. La pulpa verde prensada puede utilizarse para la alimentación del ganado.

[1] El valor energético del azúcar —sacarosa— es de 4000 kcal/kg, muy superior al del pan (2660), los huevos (1660), la leche (650) y las naranjas (260).

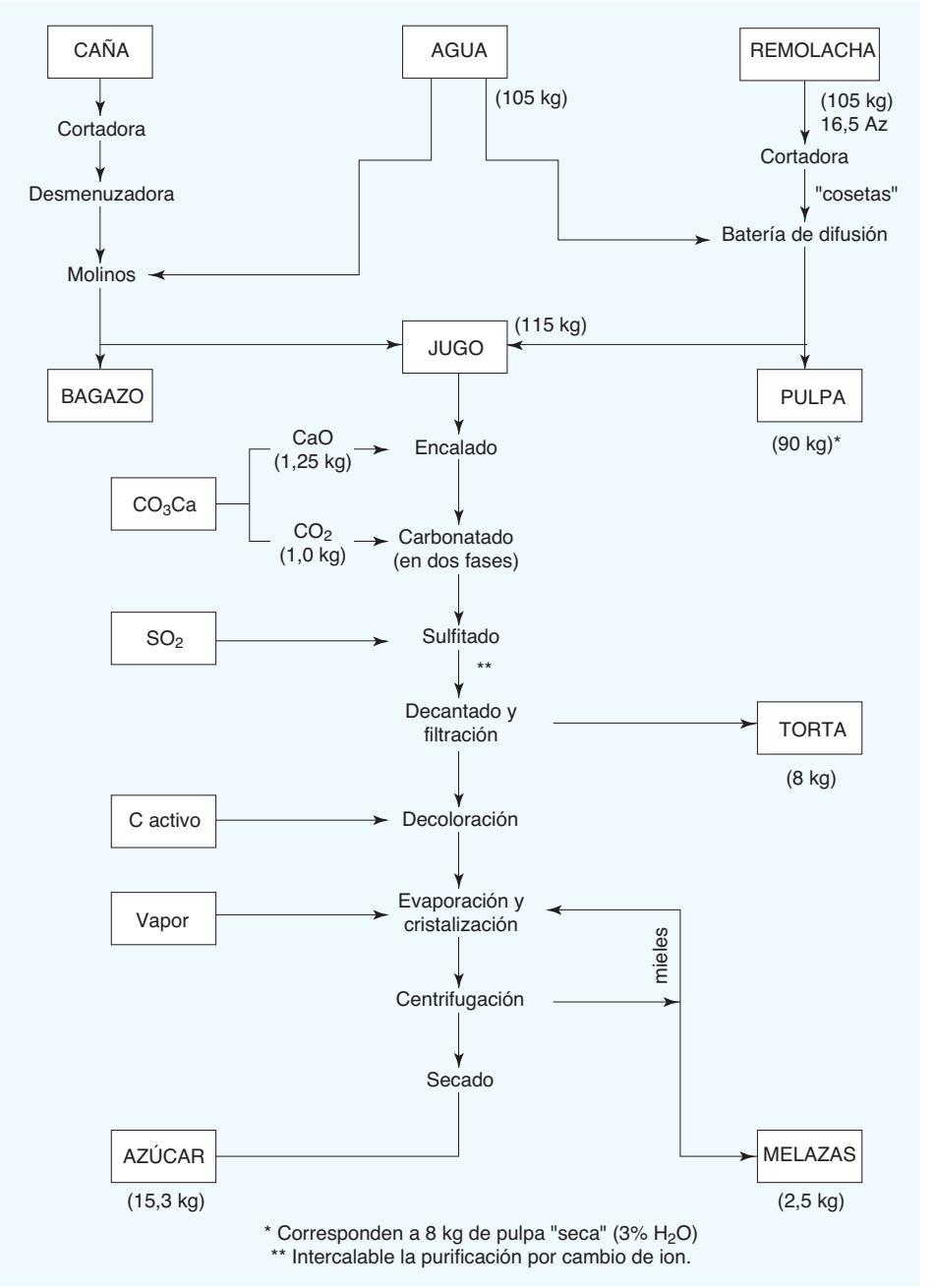


Figura 16.7 Esquema de la fabricación azucarera.

Los jugos son disoluciones de azúcar de pH ≈ 5 que llevan, además, una parte de la fracción no-azúcar formada por albuminoides protoplasmáticos, pigmentos, restos de paredes celulares, etc. Un análisis típico de los jugos podría ser: sacarosa, 14%; no azucáres, 3%; agua, 83%.

La fracción no-azúcar está integrada por

Materias solubles (pigmentos, minerales, fermentos, ácidos oxálico, cítrico, tartárico, aconítico, fosfórico, etc.)	1,0
Materias insolubles (gomas, albúminas, pectinas, grasas, ceras, betaínas, microorganismos)	1,4
Azúcares reductores (Fehling)	0,6

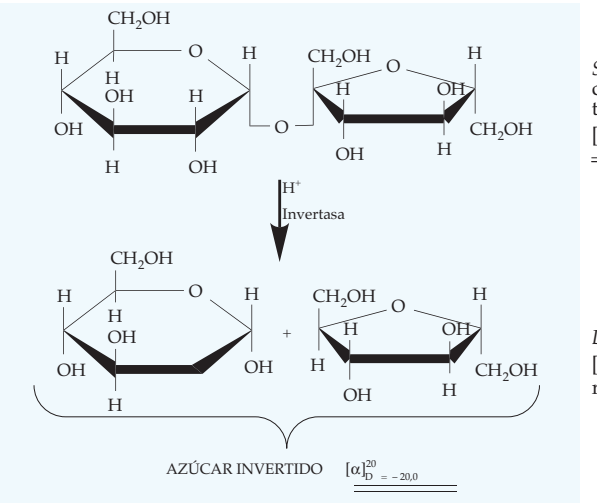
El contenido de sacarosa se determina por polarimetría (hasta un 40% de sacarosa el poder rotatorio es proporcional a la concentración). También podría emplearse la medida del peso específico, pero la presencia de sólidos no-azúcar enmascaran el dato.

No obstante, se utilizan los densímetros Brix para medir el contenido en sólidos totales. En el ejemplo anterior, con 83% de agua y 17% del resto, tendría 17° Brix. Dividiendo el dato polarimétrico por el grado Brix se obtiene el "coeficiente de pureza": 14/17 = 0,82. Cuanto menor sea el coeficiente de pureza peor cristalizará el azúcar.

La purificación pretende elevar la pureza y el rendimiento. La técnica que se ha impuesto para esta purificación es un triple tratamiento de *encalado*, *carbonatación* y *sulfitado*, tal como se indica en el diagrama de la figura 16.7.

Con el encalado ("defecación") se consiguen tres objetivos: la alcalinidad del jugo (pH = 11) evita la inversión[1] de la sacarosa en fructosa y glucosa que dificultan la cristalización y disminuyen el poder edulcorante; se precipitan sales insolubles —fosfato, oxalato cálcico, etc.— y sustancias coloidales pécticas y albuminoides que rebasan su punto isoeléctrico; y se descomponen los albuminoides solubles, las ami-

[1] La inversión de la sacarosa se produce por ácidos o fermentos:


SACAROSA (α-D-glucopiranosil-β-D-fructofuranosa; [α]D20 = + 66,5°])
H+
Invertasa
D-GLUCOSA, [α]D20 = + 52,5 reductor
D-FRUCTOSA, [α]D20 = – 92,5 reductor
AZÚCAR INVERTIDO [α]D20 = – 20,0

nas y las amidas, dando NH_3. La operación ha de hacerse en caliente para impedir que se forme sacarocarbonato [$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CO_3Ca \cdot 2\ Ca(OH)_2$] que roba azúcar, es gelatinoso y dificulta la filtración posterior.

Sigue inmediatamente la saturación o carbonatación, que tiene dos efectos: *a*) bajar el pH lo suficiente (~8) para evitar la caramelización del jugo[1] con el correspondiente oscurecimiento y pérdida de sacarosa; *b)* precipitar el exceso de cal, con lo que aumenta en el precipitado total la proporción de sólidos inorgánicos y hace que filtre mejor el jugo por ser menos sensible el precipitado a la presión.

La sulfitación contribuye a la depuración al destruir materias colorantes, pero al oxidarse el SO_3^{2-} a SO_4^{2-} se facilita la formación de incrustaciones en la evaporación posterior del jugo; además, parte de las sales cálcicas existentes pasan a ácidos libres, con lo que no llegan a impurificar el azúcar cristalizado, porque pasan a la disolución en las melazas. El pH final debe quedar muy próximo a la neutralidad, pero siempre ligeramente alcalino para evitar la inversión.

Para purificar los jugos se han intentado otras técnicas; una, la extracción selectiva del azúcar con un disolvente de poco calor latente de ebullición, de cuyo extracto se podría separar aquella evaporando el disolvente. Otra, el método Steffen, consiste en precipitar la sacarosa como sacarosato alcalinotérreo que, separado por filtración, podría descomponerse con CO_2 más agua, para precipitar el carbonato metálico y dejar una disolución de azúcar puro cristalizable. Esta técnica se usa para aprovechar parte del azúcar de los jugos residuales (melazas).

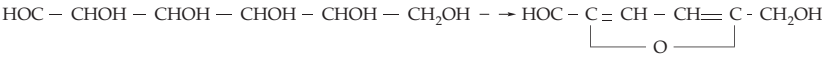
También se han propuesto métodos que emplean disolventes no acuosos para disolver el azúcar —CH_3OH, NH_3 líquido— que disuelven menos las impurezas, y de los que la sacarosa se obtendría directamente por evaporación —fácil— del disolvente que se recuperaría.

Las sustancias precipitadas en las etapas de purificación se separan por decan-tación, realizada en espesadores de tipo Dorr-Oliver, seguida de filtración en filtros rotatorios de vacío.

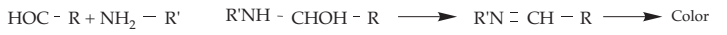
Aunque no es práctica totalmente generalizada, la depuración se completa con un tratamiento de decoloración con carbón activo, que sustituye, a veces, a la sulfitación.

A continuación los jugos se concentran mediante evaporación en múltiples "efectos", pues lo exige la necesidad de ahorrar calor[2]. La evaporación concentra el jugo hasta un 30% de agua y 70% de azúcar, y se obtiene un "jugo denso" llamado *jarabe*. Este se lleva a cocción en unos equipos denominados "tachas", donde el jarabe se

[1] La caramelización es en esencia una polimerización de productos insaturados, como el hidroximetilfurfural, procedentes de la deshidratación de los azúcares:



La condensación de la aminas presentes en los jugos con los azúcares y posterior deshidratación a bases de Schiff, que por procesos complejos conducen a productos melanoideos oscuros:



[2] Téngase en cuenta que se necesitan evaporar más de 12 m^3/t de azúcar, que, para una planta de 7000 toneladas que trabaje durante dos meses, supone 1 m^3/minuto.

concentra por evaporación al vacío a fin de trabajar a bajas temperaturas, hasta disminuir el contenido de agua a un 7%. En esta disolución sobresaturada se hace la siembra de una minúscula cantidad de cristales de azúcar sobre los que cristaliza el azúcar de la disolución. Las "masas cocidas" se enfrían y se turbinan para separar los cristales de azúcar que, finalmente, se lavan. Este lavado se hace con vapor para agotarlas de aguas madres; a veces, se lavan además con disoluciones de azul de metileno que, por ser un color complementario del pardo amarillento, proporciona a los cristales una blancura especial.

Las aguas madres del turbinado son las mieles finales o "melazas" que en parte se recirculan y en parte se benefician separadamente.

La necesidad de tratar rápidamente la remolacha para evitar pérdidas de azúcar, obliga a disponer de fábricas de gran capacidad, con un bajo índice de ocupación dada la estacionalidad de los cultivos. Esto supone un gravamen de los costes fijos dependientes del capital[1]. El bajo coeficiente de utilización del inmovilizado, junto con la necesidad de evaporar mucha agua y los laboriosos procesos de depuración, son las dificultades más graves que presentan las plantas azucareras.

Para obviarlas, DE VECHI propuso el siguiente procedimiento: Las cosetas se secan por calefación prolongada (90-125°C) hasta un contenido de agua de un 3%. Así quedan inmunes a los microorganismos, y su elaboración puede repartirse a lo largo de todo el año; además se coagulan e insolubilizan los albuminoides, pectinas y gomas y se permeabilizan las paredes celulósicas, de manera que se precisa menos agua para extraer el azúcar —se llega a concentraciones de 50° Brix con 40% de sacarosa— y las disoluciones tienen la ma-yor parte de las impurezas orgánicas coaguladas.

16.3.4 Subproductos y residuos

Los principales vertidos que se originan en la industria azucarera son:

- Aguas de transporte y lavado de la remolacha.
- Pulpa
- Torta y espumas procedentes de las etapas de encalado y carbonatación.
- Melazas

Aguas de transporte y lavado

Estas aguas contienen en suspensión cantidades de tierra que oscilan entre 30 y 50 kg/m^3, así como otras sustancias orgánicas disueltas que equivalen a una carga contaminante de unos 5000 mg/de DBO_5.

El tratamiento de estas aguas ofrece varias alternativas: Balsas de retención de carácter aerobio-anaerobio, reparto sobre el terreno, depuración anaerobia y depuración aerobia por lodos activados.

El primer sistema, una autodepuración, es lento, necesita mucho espacio y genera malos olores durante la fase anaerobia.

El reparto sobre el terreno es muy utilizado en Francia, donde un 30% de las fábricas lo emplean. Se basa en que estas aguas están bastante equilibradas en nutrientes, no afectan a las características del suelo y se pueden emplear en muy diferentes cultivos. Na-turalmente, se necesita disponer de terrenos en las proximidades de la planta.

[1] En realidad hay un óptimo económico que debe calcularse en cada caso. A veces, como la caña y la remolacha se recolectan en épocas distintas, algunas plantas trabajan en campañas sucesivas de ambas materias primas.

Tabla 16.3 Análisis químico de la pulpa sobreprensada.

Componente	%
Proteínas brutas	9-10
Lípidos	0,5-1
Fibra	25-28
Cenizas	3,5-4
Extractible no nitrogenado	55-60

La depuración anaerobia está siendo cada día más utilizada ante el elevado volumen de agua a tratar y su carga contaminante, que se disminuye en un 70 a 80% de la de entrada y produce una mezcla de CH_4 y CO_2 que puede emplearse para autoconsumo energético. Este sistema debe ir seguido de una depuración aerobia, pues la carga contaminante, a la salida de la aerobia es todavía elevada.

Por último, los sistemas de lodos activos y de lechos bacterianos son los menos utilizados; sólo en el Reino Unido tienen una cierta difusión en azucareras.

Pulpas

El destino de la pulpa para la alimentación ganadera está adquiriendo una importancia enorme porque supone convertir un residuo en recurso. El uso de pulpas húmedas, prensadas, no es aceptable por las elevadas pérdidas de unidades alimentarias, los elevados costes de transporte —tienen un contenido en agua del 40%— y los riesgos de contaminación del medio que comportan. Las pulpas secas superan estas dificultades, pero económicamente son inviables por el elevado coste energético de la desecación.

De aquí que estén adquiriendo relevancia las denominadas "pulpas sobreprensadas", que son producto intermedio entre la pulpa húmeda y la seca, y se obtienen elevando la carga de presión del prensado hasta disminuir el contenido de agua a un 75-78%. La composición química de la pulpa sobreprensada, referida a producto seco, se recoge tabla 16.3.

La pulpa sobreprensada puede conservarse ensilada, de manera que se evita el secado. El ensilado no está exento de dificultades técnicas y económicas, pero se ha llegado a un sistema de silos-zanja que permite su conservación, sola o en mezcla con otros productos y residuos, como son la paja de trigo o el maíz verde, que corrigen las carencias alimenticias de la pulpa.

Tortas y espumas

Estos productos son los vertidos de las etapas de encalado, carbonatación y sulfatado. Están integrados, principalmente, por carbonatos y sulfitos (y algo de sulfatos) de cal, junto con restos de materia orgánica. Su mejor destino es como corrector de suelos, siempre que el transporte no condicione su uso.

Aprovechamiento de las melazas

Las melazas contienen aproximadamente 50% de sacarosa, 20% de sustancias no azucaradas, 18% de agua, 10% de sales (mitad potásicas) y 2% de otros azúcares, como rafinosa (levulosa + galactosa + glucosa) y azúcar invertido. La viscosidad y las impurezas hacen inviable la separación de más sacarosa por cristalización.

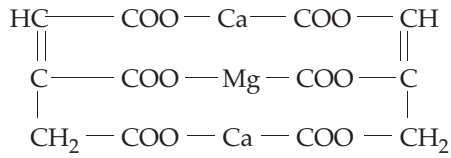
Su beneficio posterior se efectúa bien obteniendo más sacarosa, bien fermentándolas para obtener alcohol, ácido cítrico u otros productos.

La obtención de sacarosa de las melazas se logra previa eliminación por ósmosis de las melazas diluidas y calientes; luego se unen al resto del jugo en tratamiento.

Otro método es el Steffen, que separa la sacarosa haciéndola precipitar como sacaratos de calcio, de estroncio o de bario ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\ CaO$; $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\ SrO$; $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$) por adición de los correspondientes óxidos finante pulverizados a la melaza diluida y caliente. El sacarato se separa por filtración y luego se descompone con CO_2, en suspensión acuosa, con lo que precipita el carbonato alcalino-térreo y se obtiene un jugo azucarado. Este se elabora por evaporación y cristalización, y el carbonato se reutiliza previa descomposición por el calor. Se recupera así un 85% de la sacarosa de la melazas.

Otra manera de provechar más azúcar es por cambio de ion. Así se eliminan aniones y cationes que inhiben la cristalización. Los aniones se sustituyen en la disolución por OH y los cationes por H^+. La concentración posterior de los líquidos permite cristalizar más azúcar. Las resinas se regeneran en la forma usual.

A veces, de las melazas también se extrae el ácido aconítico en forma de sal cálcica-magnésica, por adición de Cl_2Ca y Cl_2Mg:



Se obtiene un 6% del residuo seco de las melazas. Se emplea para preparar ésteres plastificantes (tributil, triamil).

Siendo las melazas un producto muy azucarado y que, además, lleva materias nitrogenadas, constituye un sustrato de gran valor para muchas fermentaciones. La más empleada es la alcohólica, de especial interés en el caso de las melazas de caña, pues el etanol producido y luego separado por destilación tiene aroma y sabor especiales (ron).

Para la fermentación se comienza por diluir la melaza hasta un contenido de azúcar de un 15%, aproximadamente; luego se complementa con los nutrientes básicos necesarios, se añade una suspensión de levaduras y se deja fermentar. Terminada la fermentación se destila el alcohol resultante. En la destilación queda un residuo, la "vinazas", y previamente se separa otra fracción que contiene todas las impurezas volátiles del mosto.

Hay una variante fermentativa orientada a conseguir levadura como producto principal y alcohol como subproducto. Al igual que en el caso anterior, se comienza por diluir las melazas, se siembran con levadura madre y se deja fermentar. Finalmente, se centrifuga y seca la levadura —30% de materia seca— cuyo destino es la alimentación ganadera. El residuo líquido lo contituyen las vinazas de levadura, de las que por destilación se obtiene alcohol.

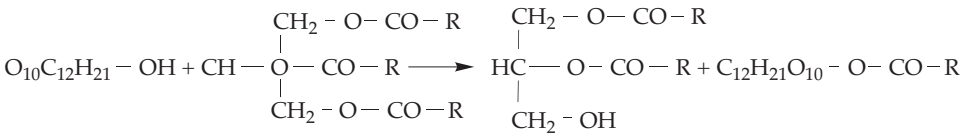
En todo caso, las dos variantes del proceso fermentativo producen nuevos residuos, las vinazas y las aguas de lavado de las levaduras, que generan una contaminación del orden de 45 g de DBO_5, /kg de levadura prensada producida y 95 g DBO_5 por litro de alcohol. El tratamiento de estos vertidos suele consistir en una fermentación anaerobia, de la que se recupera metano, o bien una destilación de las vinazas para destinarlas a piensos, previa concentración.

16.3.5 Aplicaciones de la sacarosa

La principal aplicación de la sacarosa como alimento edulcorante es bien conocida. Sin embargo, poco a poco, a partir de la década de 1950, la sacarosa ha ido adquiriendo interés en otra serie de campos estrictamente químicos, hasta el punto de que hoy se puede hablar ya de una *sacaro-química* que ofrece el gran atractivo de basarse en un producto renovable, con lo que toda la industria química derivada queda al abrigo del agotamiento de recursos.

Entre este tipo de aplicaciones se puede citar:

a) Obtención de detergentes mediante transesterificación de los triglicéridos con sacarosa:



La mezcla de ambos productos se utiliza como detergente doméstico.

b) Obtención de octobenzoato de sacarosa que es un buen modificador de las propiedades cubrientes, proporcionando adhesión y dureza.

c) Los "poliésteres de sacarosa" son una mezcla de ésteres de sacarosa con ácidos grasos de 6, 7 y 8 carbonos, que se usan como ingredientes para dietas bajas en calorías. Ayudan a reducir la concentración de lipoproteínas, triglicéridos de baja densidad y colesterol en sangre.

d) Aditivo para las resinas urea-formol.

e) Acelerador de la copolimerización de butadieno y estireno (cauchos).

f) Por reacción con óxidos de etileno, propileno y butileno, se obtienen polioles empleados en la fabricación de espumas de poliuretano rígidas y semirrígidas.

g) Obtención de ésteres nítricos (explosivos).

h) Sustrato fermentativo para el cultivo de antibióticos.

i) Aditivo del tabaco, etc.

En realidad, las aplicaciones químicas de la sacarosa no están limitadas por sus posibilidades reactivas, sino por la inestabilidad de los precios de suministro.

16.3.6 Producciones y consumo

La producción mundial de azúcar se sitúa en unos 100 millones de toneladas anuales. La U.E, el principal productor con unos 13-15 millones de toneladas anuales, consume alrededor de 11 millones de toneladas, y exporta el resto. Dentro de los países de la U.E, Francia es el primer productor debido a sus excepcionales condiciones para el cultivo de la remolacha.

La producción española es del orden de un millón de toneladas anuales.

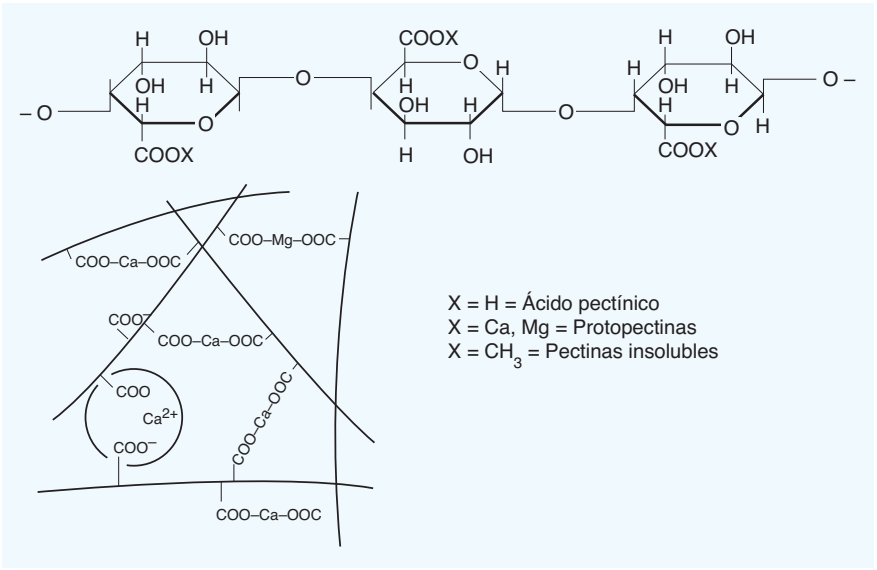


Figura 16.8 Estructuras de las moléculas pectínicas (arriba) y entrecruzamiento molecular en una jalea de frutas (abajo).

El consumo de los países de la U.E se distribuye de la siguiente forma:

Consumo humano directo	29,5%
Consumo humano indirecto (industria alimentaria)	69,1%
Industria Química	1,4%
Alimentación ganadera	<0,1%

En España, la distribución del consumo es:

Consumo humano directo	41,0%
Consumo humano indirecto (industria alimentaria)	56,6%
Industria Química	2,4%

El consumo "per cápita", varía mucho de unos países a otros:
El mayor consumo lo tiene Cuba (63 kg/persona y año). En Europa Occidental esta cifra oscila entre 27 (Italia) y 43 (Suecia). En España, 27.

Durante los últimos 20 años la estructura del sector en Europa tiende a una continua concentración, reduciendo el número de plantas azucareras en funcionemiento y aumentando la capacidad unitaria. En España, por ejemplo, el número de fábricas ha pasado de 38 a 24 de 1970 a 1990; en Alemania la reducción ha sido, en el mismo periodo, de 59 a 38; en Francia de 74 a 50; en Italia de 72 a 32; y en el Reino Unido de 18 a 12.

Este movimiento basado en el aprovechamiento de la economía de escala no parece haberse detenido todavía.

16.4 LAS PECTINAS

16.4.1 Estructura y propiedades de las pectinas

Son sustancias intersticiales, de efecto cementador o conjuntivo intercelular, en los vegetales. De ahí su principal propiedad de dar con agua geles elásticos, que es consecuente con su estructura que responde a formas polímeras del ácido galacturónico (GP = 100-200) en parte salificado por Ca o Mg o esterificado por grupos CH_3; son los grupos salinos los que traban unas moléculas con otras y dan al conjunto la rigidez necesaria, al tiempo que los grupos OH acreditan el pronunciado carácter liófilo.

En la cadena principal se intercala algún resto de L-ramnosa, y, asimismo, algunos de los grupos OH pueden estar acetilados, lo que influye en sus propiedades gelificantes.

Las pectinas están presentes en todas las plantas. Algunas son especialmente ricas en estos productos. Véase en la tabla 16.4 el contenido en pectinas de los más interesantes desde el punto de vista industrial.

Tabla 16.4 Contenido de pectina en algunos productos vegetales.

Producto	Porcentaje de pectina sobre	
	Materia fresca	Materia seca
Mondas de manzana	2	17
Mondas de limón	3	32
Mondas de naranja	4	35
Pulpa de remolacha	1	28

Las pectinas extraídas de estas materias forman geles termorreversibles en medio ácido (pH ≈ 3) y en presencia de azúcar; el pH, no obstante, puede ser más alto cuando concurren o se añaden sales cálcicas.

La disolución coloidal tiene una estructura tridimensional azúcar-ácido-pectina, en la que los componentes están unidos por puentes de hidrógeno; la aproximación necesaria de las cadenas pectínicas es posible por la acción deshidratante del azúcar y por la pérdida de electronegatividad de la cadenas del ácido péctico al retrogradarse su disociación por la presencia de H^+ extraños.

El grado de polimerización y el de esterificación influyen en *la resistencia de los geles*, la viscosidad de las disoluciones y la velocidad de formación del gel. La resistencia de los geles aumenta con el peso molecular y disminuye con el grado de esterificación. Las pectinas poco esterificadas necesitan valores muy bajos de pH o presencia de calcio. Sin embargo, precisan menores concentraciones de azúcar que las más esterificadas.

La velocidad de gelificación disminuye mucho con el grado de esterificación. Las de gelificación lenta (tiempo de gelificación: 180-250 s) tienen un grado de esterificación del orden del 65%, las de gelificación rápida (tiempo de gelificación: 20-70 s) tienen un grado de esterificación del 75%.

Su enorme *poder gelante*, a concentraciones tan bajas como <1%, permite su uso para gelificar mermeladas ("jaleas"), para espesar zumos de frutas, helados, sopas, cremas, medicamentos, etc. El ácido péctico se emplea como acidulante de farmacia

—mezclas efervescentes— y para aglomerar tabletas que deban desintegrarse rápidamente después de ingeridas.

Su capacidad emulsionante es, igualmente, notoria.

La presencia de pectinas en determinados productos facilita algunas manipulaciones para su conservación y consumo. Así, por ejemplo, la incorporación de sales cálcicas y la correspondiente formación de pectato cálcico, ejerce una acción endurecedora en patatas y manzanas, proporcionándoles una textura resistente al escaldado o cocido previo a su envasado.

16.4.2 Obtención de pectinas

Para la obtención de pectinas se suelen emplear frutos cítricos de calidad menos adecuada para consumo directo o los excedentes de producción. Por cortado y ex presión dan los siguientes productos por 100 kg de fruto:

- 44 kg de zumo natural, que se concentra, estabiliza y expende.
- 56 kg de pulpa, que se emplea, seca, para piensos, o que se elabora para la obtención de pectinas y otros productos (normalmente se recuperan los aceites esenciales, e incluso, a veces la hesperidina, que es un glucósido que se utiliza para dar sabor a naranja a ciertos productos).

Los 56 kg de pulpa contienen unos 13 kg de pectinas que se extraen por tratamiento con agua acidulada (pH: 1,5 a 3) y caliente (60-100°C) durante una o dos horas. Este tratamiento que permite eliminar el bloqueo químico de los carboxilos galacturónicos que insolubilizan parcialmente a las pectinas. Sin embargo, este proceso debe ser cuidadosamente vigilado para evitar la hidrólisis de glicósidos y ésteres no deseados.

El extracto de la pulpa puede someterse a diferentes tratamientos, como son la precipitación directa con etanol o isopropanol, o la precipitación del pectato alcalinotérreo o térreo (que separado y lavado con alcohol se acidula para descomponer la sal). También se puede concentrar sin separación previa y obtener pulpa del pectato correspondiente, en forma de polvo o de láminas.

Aunque se han propuesto y preparado diversos derivados pécticos, obtenidos por esterificación o eterificación de los grupos funcionales, ninguno ha adquirido todavía verdadera importancia por la competencia que les hacen los análogos de la celulosa.

EJERCICIOS

1. En la extracción de almidón del maíz, ¿qué otros productos se obtienen? ¿Cuál es el rendimiento en almidón puro?
2. ¿Qué es el germen del grano y cuáles de sus componentes son aprovechables?
3. El gluten de grano se emplea para pienso, ¿por qué?
4. ¿Cuáles son las analogías y las diferencias químicas y químico-físicas de la amilosa y la amilopectina, componentes fundamentales del almidón?
5. Dibújese un esquema general de las aplicaciones industriales del almidón que suponen transformación química del mismo.
6. Desde el punto de vista económico-agrícola, ¿por qué es importante el cultivo de especies azucareras? ¿Cuáles son de interés y en qué grado relativo?
7. Si el cultivo de la caña azucarera es más rentable que el de la remolacha, ¿por qué se produce en España y en otros países más azúcar de la segunda que de la primera?
8. Explíquese el fenómeno llamado "inversión" en la fabricación azucarera, sus causas, sus remedios y su importancia.
9. En los jugos de caña y de remolacha hay relativamente pocas impurezas salinas y coloidales;sin embargo, hay que separarlas en el mayor grado económicamente posible. ¿Por qué? ¿A qué se llama pureza de los jugos azucareros? ¿Qué relación tienen con el llamado grado Brix? ¿Cuál es la pureza de las mezclas cuyo análisis se recoge en la Sec. 16.3.3?
10. Hay unos límites superior e inferior de pH que no deben sobrepasarse en los tratamientos de purificación de los jugos azucareros. ¿Por qué?
11. Razónese detalladamente la ventaja económica que supone, en principio, el método De Vecchis respecto al clásico, por lo que a inmovilización de capital se refiere.
12. Indíquese el rendimiento medio en sacarosa de la fábrica remolachera esquematizada en la figura 16.6.
13. ¿Cuáles son los "residuos" o vertidos más importantes en la producción de azúcar?
14. ¿Qué son las melazas? ¿Qué se puede hacer con ellas?
15. ¿En qué industrias no alimentarias se usa el azúcar?
16. ¿Cuáles son las formas químicas comerciales de las pectinas y sus aplicaciones?
17. ¿Qué transformación química deben sufrir las pectinas naturales para solubilizarse?
18. ¿Qué aplicaciones tienen las pectinas?

BIBLIOGRAFíA

J. HOELZL y E. BANCHER: Bau und Eigneschaften der organischen Naturstoffe. Springer. Viena-Nueva York, 1965.
J. W. KNIGHT: The Starch Industry. Pergamon Press, Oxford, 1969.
R. L. DAVIDSON y M. SITTING: Walter-Soluble Resins. Reinhold Publ. Co. Londres-Nueva York, 1962.
ANNON: Corn Products, a Chemical Engineering Flow Sheet: Chem. Eng. Junio 1949. Págs. 144-47.
L. WHISTLER y E. T. PASCHALL: Starch, Chemistry and Technology. Acad. Press. Nueva York-Londres. 1965.
L. WHISTLER: Industrial Gums (Polysaccharides and their derivatives). Acad. Press. 1959.
W. Q. HULL: Chemicals from oranges. Modern Chemical Procesess. Vol. III. Reinhold Publ. Co. Nueva York, 1954.
P. HONIG: "Principles of Sugar Technology". Elsevier. Amsterdam, Londres-Nueva York. Vols. I, II y III. 1962-63.
G. H. JENKINS: Introduction to Cane Sugar Technology. Elsevier. 1966.
H. HARRY SZMANT: "Industrial utilization of Renewable Resources". Technoric Publishing Co. Inc. Lancaster. 1986.
H. P. BELITZ y W. GROSCH: "Química de los alimentos". Acribia. S. A. Zaragoza. 1988.
J. A. BASSHAM: "Cellulosa as a Chemical and Energy Resource". Intersciencie. New York. 1975.
R. M. WITTAKER: "Comunities and Ecosystems". Mc Millan. Inc. New York. 1975.
J. TEMBOURY y otros: "Situación energética en la industria Azucarera. Alimentación". Centro de Estudios de la Energía. Madrid 1979.
M. MANFREDINI y C. CAVINI: "Utilización de la vinaza de melaza en la alimentación de animales". "El campo". Enero-Marzo 1982.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

17

LA BIOSFERA III: EL ÁRBOL VIVO COMO FUENTE DE MATERIAS PRIMAS

Prof. Dr. A. VIAN

17.1 Introducción al tema
17.2 Aprovechamiento del pino
17.3 Industria del caucho
17.4 Cauchos de síntesis
17.5 Barnices y pinturas
Ejercicios
Bibliografía

17.1 INTRODUCCIÓN AL TEMA

El árbol puede ser fuente de materias primas para la industria química en dos formas bien distintas:

a) respetando la existencia del árbol sin beneficiar otra cosa que sus productos extraíbles, no vitales;
b) arrancándolo para poder aprovechar por completo la materia que lo constituye. En este grupo cabe incluir los residuos celulósicos de carácter agrícola forestal, como ramas, pajas, tallos, etc.

La diferencia existente entre ambas formas de beneficio y entre las industrias a que dan lugar hace que se estudien aquí en distintos capítulos. Uno —el presente— tratará del árbol vivo, y el siguiente del árbol muerto. El árbol vivo tiene que ver con las industrias resinera y cauchera (por extensión, se tratará seguidamente de los cauchos artificiales, sin relación con el árbol), la industria de los plásticos[1] y las de las pinturas y barnices, con especial atención, en este último caso, a la protección anticorrosiva de los materiales y estructuras de fábrica.

El árbol vivo puede, por extracción periódica, suministrar productos que se encuentran ocluidos en su estructura fundamental o que circulan por su interior en la savia. Prescindiendo de las especies que segregan productos de acción fisiológica, pueden agruparse en dos grandes familias los árboles que se benefician de esta forma: el *pino resinero*, del cual se obtiene la *miera*, y los lamados *árboles del "Pará"* o del *"Ceará"*, de los que se extrae el *caucho natural*.

17.2 APROVECHAMIENTO DEL PINO

Entre las especies de la familia de las *pináceas* tiene especial interés el *Pinus pinaster* o pino resinero, así denominado por la abundancia de *miera* o *trementina* (impropiamente llamada "resina") contenida en su estructura leñosa.

Gran variedad de productos de este tipo, llamados genéricamente "resinas", se dividen por su naturaleza física en *bálsamos* ("resinas" blandas, líquidas más o menos viscosas, como la trementina), y *resinas fósiles* (sólidos reblandecibles por el calor).

La *trementina* aparece al exterior en forma de sustancia semisólida de elevada viscosidad. Está distribuida en el interior de la madera en posición estacionaria; no pertenece al sistema general de nutrición o evacuación de la planta y se cree que sea efecto de la acumulación de residuos de cierto tipo.

Se extrae practicando incisiones en la corteza del pino, con lo que fluye al exterior y se recoge en "potes" de barro cuyo contenido se pasa periódicamente a unos grandes barriles en los que se transporta a la factoría. Allí la *miera* se funde en recipiente

[1] La industria de los plásticos no se tratará aquí expresamente porque su primer aspecto, que es el de la obtención de los monómeros, aparece en otros capítulos —especialmente en el 13, Petroleoquímica—, su segundo aspecto, que es la obtención de los polímeros, se estudia de modo muy general en el presente capítulo, y el tercero, que corresponde a las operaciones de moldeo de los polímeros es de especial referencia en el campo de la ingeniería mecánica. Una obra interesante de consulta al respecto se cita en la bibliografía al final de este capítulo (véase ALEMÁN VEGA).

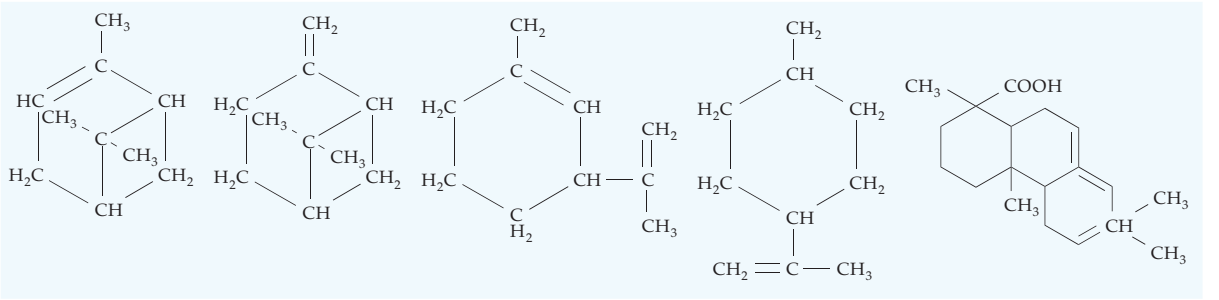


Figura 17.1 De izquierda a derecha: α-pineno, β-pineno, silvestreno, dipenteno y ácido abiético, componentes principales de la trementina.

cerrado y a baja temperatura. Con esta operación se separa el agua, que siempre contiene en cantidad variable, quedando un bálsamo llamado *trementina*, que se filtra para eliminar los productos sólidos que normalmente lleva en suspensión como consecuencia de las operaciones de extración y recogida en el campo.

La trementina está constituida fundamentalmente por mezcla de hidrocarburos terpénicos entre los que predominan el α-pineno, β-pineno, silvestreno y dipenteno, y ácidos resínicos, principalmente, ácido abiético y menores cantidades de los ácidos α y β–pinánicos. El beneficio de la miera se inicia aprovechando la mayor volatilidad de los hidrocarburos respecto a los ácidos, para fraccionarla. El fraccionamiento se realiza por arrastre con vapor de agua, aprovechando también la insolubilidad en agua de los componentes de la trementina (Fig. 17.1).

La parte arrastrada —un 30 % del total— son los hidrocarburos, que se separan fácilmente del agua de arrastre condensada, y constituyen la *esencia de trementina* o aguarrás. En la caldera queda un producto fundido, coloreado, constituido por los ácidos resínicos, que se recoge en moldes donde solidifica al enfriarse. Se llama *colofonia* y es un 70 % del total. Esta colofonia debe ser decolorada, y para ello se la expone al sol, con adición de *disolución de cloruro de cinc*, si se desea una decoloración más rápida.

17.2.1 Aplicaciones de la colofonia

Lógicamente, las aplicaciones químicas de la colofonia derivan del carácter ácido de sus componentes fundamentales, ya que la sustitución del hidrógeno carboxílico da lugar a ésteres y sales a las que se ha buscado aplicación industrial.

Los resinatos alcalinos, y principalmente el de sodio, se emplean como "colas de resina" y jabones de espuma persistente (para el afeitado, por ejemplo) en mezcla con otros jabones grasos, a los que abaratan. Son , asimismo, emulgentes industriales.

El resinato cálcico se utiliza como grasa lubricante barata, para ejes de vagonetas de minería y de hornos túnel.

Las sales de cobre, plomo y cinc tienen un interesante efecto catalítico para las reacciones de oxidación de los dobles enlaces conjugados de las grasas, y en las de polimerización rápida de barnices, por lo que se les llama "catalizadores secativos".

Asimismo presentan aplicaciones varias *los ésteres*, principalmente los metílico y etílico, útiles como plastificantes, y el de glicerina, agente formador de películas que recibe la denominación de *goma éster* ("estergum"). Este producto puede, posteriormente, polimerizarse con fenol y formaldehído, originando unos plásticos llamados *albertoles*, que en tiempos sustituyen a la resina "copal" en la industria de pinturas (véase pág. 513)

También se pueden aprovechar la *colofonia* separando los productos que la forman por medio de una destilación seca, a vacío. Esta se desarrolla según el siguiente cuadro:

Productos	Temperaturas °C	Destilado %
Gases	180	9
Aguas ácidas	180-270	6
Aceites de resina	270-350	80
Residuo	350	5

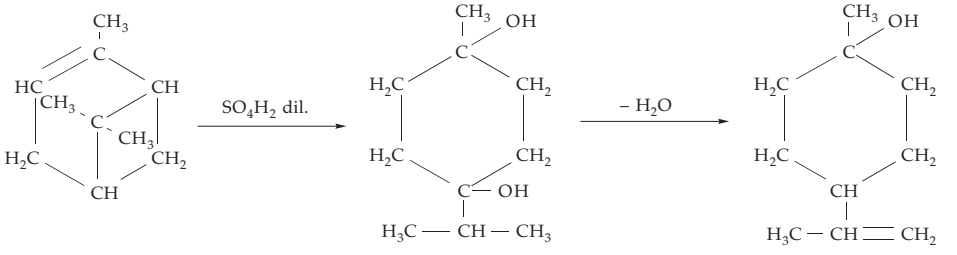
La primera fracción, gaseosa, está formada, principalmente, por CO_2 y vapor de agua. No tiene aplicación. En la segunda, y formando un 50% de ella, se encuentran la pinolina o "aceite de pino", utilizado en cantidades apreciables en la flotación de menas metálicas pobres; el resto son aguas ácidas que no tienen aplicación. En la tercera fracción se tienen los ya conocidos "aceites de resina", empleados en la preparación de tintas, grasas especiales y sales (resinatos); y el residuo, pez o brea, es útil como agente impermeabilizante y para el calafateado de barcos.

Otra posibilidad de empleo de la colofonia, dentro de la industria de las pinturas, es a través de su polimerización y oxidación, aprovechando así su cualidad de formar películas (barnices). Actualmente los barnices y pinturas se surten preferentemente de materias de síntesis (véase pág. 513). La investigación científica busca salida a estas estructuras naturales hacia el campo de la "química fina".

17.2.2 Aprovechamiento del aguarrás

Se utilizó mucho como vehículo en la industria de las pinturas. También han perdido importancia los productos de la destilación del aguarrás, constituido en un 80% por α-pineno del cual, a su vez, se obtenían *ácido pinónico* –útil por sus ésteres, plastificantes– y *alcanfor*, también plastificante.

Conserva interés la aplicación del α-pineno para su transformación en terpina y terpineol, que tienen aplicación farmacéutica o como materia de partida para la obtención de hormonas y otros productos que todavía son sólo promesa.



(α-pineno) (1-4, terpinal) (terpineal)

En la mayor parte de las aplicaciones citadas han perdido interés estos productos por la competencia de los productos petroleoquímicos.

17.2.3 La industria resinera española

En España hay unos 20 millones de pinos, en su mayor parte de los tipos carrasco, laricio y negral, que pueden dar unas 40 000 t/año de miera.

17.3 INDUSTRIA DEL CAUCHO

Dentro de los productos que se conocen genéricamente como *cauchos*, tenemos dos grandes grupos: el caucho natural y los cauchos artificiales. Estos últimos se salen, por su origen, de este capítulo, pero su analogía de fines, de constitución y de modos de elaboración con los primeros hace aconsejable su estudio aquí para aliviar el contenido del capítulo dedicado a la Petroleoquímica.

Las fechas más significativas del desarrollo de la hoy importantísima industria del caucho son las siguientes:

1511. Descubrimiento, por los españoles, en América.
1839. Descubre GOODYEAR el proceso de vulcanización, con lo que inicia la era de sus aplicaciones modernas.
1935. En Alemania se consiguen los primeros cauchos sintéticos, llamados "bunas".
1945. Descubrimiento del proceso de polimerización *en frío*, con lo que mejoran las calidades.
1955. GOODRICH consigue polimerizar el isopreno a altos pesos moleculares.
1960. Se introduce la polimerización orientada (estereoespecífica) por NATTA, con importantes mejoras de calidad.

A partir de esta fecha se han mejorado, abaratándolos mediante nuevos monómeros, por copolimerización y por la economía de escala favorecida por la intensidad del consumo de cauchos.

La producción mundial ha ido creciendo a compás de estos progresos: Se cree que la producción en 1822 fue de unas 30 t, en 1940 alcanza el millón de toneladas y hoy sobrepasa los 80 millones de toneladas. Un 80 % lo consumen las industrias del automóvil, un 15 % industrias varias y un 5% las industrias del calzado.

La fabricación del producto sintético ha reducido enormemente el precio del caucho natural al obligar a los cultivadores a igualar la cotización.

17.3.1 El caucho natural

Este producto fue descubierto en Sudamérica por los colonizadores españoles. Lo describe en sus crónicas el padre MARTIRE (1511) y cita las pintorescas aplicaciones que de esta sustancia hacían los nativos.

Los árboles cauchíferos por excelencia son los del género *Hevea*, también llamados árboles del Pará, el *Manihot* o árboles del Ceará. Unos y otros, junto con el *Castilloa elastica*, se desarrollan en Sudamérica y Malasia.

En el mundo hay, aproximadamente, un millón de Heveas que se "sangran" diariamente o en días alternos. Los Castilloa sólo se "sangran" dos o tres veces al año, pero dan gran cantidad de látex cada vez.

Tabla 17.1 Composición de los látex de varios orígenes.

Componente	*Hevea*	*Manihot*	*Castilloa*	*Ficus*	*Landolphya*
Caucho puro	94	76	86	84	80
Resinas	2	10	12	11	6
Albúmina	1	8	–	–	–

En África son especies productoras el *Ficus elástica*, que se cultiva en Madagascar, y el *Landolphya kirkii*, liana que se desarrolla en Mozambique.

El *Cok-sagys* (*Taraxacum megalorizum*), planta parecida al "diente de león" (*Taraxacum dens leonis*), se cultiva en Europa, en Rusia principalmente, y segrega un látex muy distinto al de *Hevea* .

Planta típica de los desiertos mejicanos y tejanos es el Guayule (*Partenium argentatum*), el arbusto que se logró aclimatar en la provincia de Huelva, pero que no ha llegado a ser base de una industria.

En todas las especies indicadas, excepto en el Guayule, el caucho se encuentra en forma de suspensión acuosa de aspecto lechoso, denominada látex, que circula por un sistema vascular especial de la planta, desarrollando una acción de drenaje de sustancias residuales. En el Guayule, por el contrario, se encuentra aislado, formando pequeñas esferitas interpuestas bajo la corteza de la planta, por lo que parece desarrollar una acción atenuante de la evaporación.

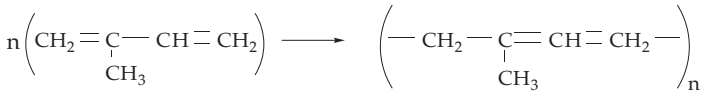
La tabla 17.1 indica las composiciones del látex de distintas especies productoras. Es notable la superioridad del producto del *Hevea*.

17.3.2 El látex y el caucho. Composición y características

El látex del caucho es un líquido poco viscoso y de aspecto lechoso, constituido por una suspensión acuosa coloidal de partículas de caucho de 0,5 a 3 μ de diámetro. Aparte del agua y del caucho se encuentran también algunas proteínas naturales, resinas y azúcares.

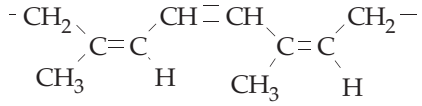
El punto isoeléctrico de la suspensión está en el pH = 4,5, por lo que ésta se coagula al agregar ácidos. Asimismo, se produce coagulación por la adición de electrolitos, aunque éstos no sean hidrolizables. Las partículas de caucho se encuentran en la suspensión cargadas negativamente.

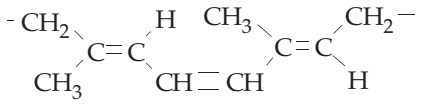
Químicamente, el caucho natural es un polímero del metilbutadieno o isopreno (C_5H_8):



El grado de polimerización, n, es de 2000 a 4500.

En el caucho natural pueden encontrarse dos formas isómeras, diferenciadas por el tipo de unión *(cis* o *trans)* entre las unidades isoprénicas fundamentales:


(forma *cis*)


(forma *trans*)

La forma *cis* constituye el caucho normal, y a ella se hará referencia en el resto de este capítulo, mientras que la *trans* es propia de las *gutapercha* y la *balata*, productos de propiedades distintas y menos útiles que las del caucho, por lo que se les podría considerar como cauchos menos nobles, y que forman el látex de las especies arbóreas *Dichosis gutta* y *Palaquium gutta*.

Físicamente, las cadenas polímeras están desordenadas aunque no totalmente. Sin embargo, cuando se las somete a una acción exterior, tracción, por ejemplo, se reordenan tendiendo a situarse paralelamente unas a otras; esto provoca frotamiento interno (calor) y mayor atracción intermolecular (fuerzas de Van der Waals), por lo que aumenta con el esfuerzo la resistencia a la deformación. En esto el caucho difiere de otras muchas materias, acero, por ejemplo, cuya resistencia a la tracción disminuye con el alargamiento. El caucho estirado presenta cierto grado de estructura frente a los rayos X. La figura 17.2 representa un diagrama típico de tensión-alargamiento para el caucho natural.

La *total* reversibilidad de estas transformaciones al cesar la solicitación exterior representaría una *perfecta* elasticidad por parte del caucho, mientras que la permanencia de la deformación sería indicativo de plasticidad. El caucho natural es, en realidad, intermedio en lo que a estas dos propiedades se refiere, pues las deformaciones provocadas en él son *sólo parcialmente* reversibles.

Pero una y otra propiedad, tan íntimamente ligadas y de efectos tan opuestos, están sensiblemente relacionadas en el caucho con la temperatura, a causa de la enorme influencia que ésta tiene sobre el estado de ordenación molecular en este material. Y así ocurre que el caucho natural, sólo es elástico —que es su más preciada propiedad— entre los 15° y 30°; por debajo del límite inferior el caucho se hace rígido y quebradizo, y por encima de 30°C resulta excesivamente plástico. Estos límites son más amplios en los cauchos de síntesis.

> El estado pseudocristalino de ordenación molecular que representa la rigidez provocada por el enfriamiento prolongado o por el alargamiento continuo se refleja en el espectro de difracción por rayos X que da el caucho en estos estados, a diferencia de la total transparencia que, como sustancia amorfa, presenta en su estado normal.

Naturalmente, el caucho sería muy poco útil como tal material elástico si sólo se le pudiese utilizar en tan estricto intervalo de temperatura. Como se verá, la utilidad de este producto consiste, fundamentalmente, en aprovechar su plasticidad natural para poder darle la forma deseada, y una vez lograda ésta, tratarlo de tal manera (vulcanización) que se manifieste elástico en un amplio intervalo de temperaturas.

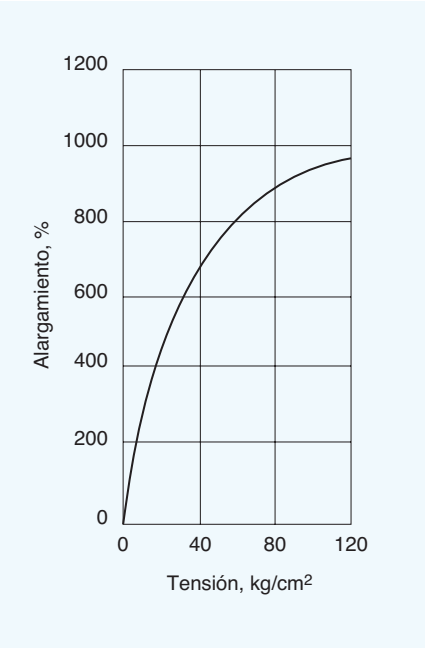


Figura 17.2 Diagrama tensión-alargamiento del caucho.

En oposición a las características vistas para el caucho, la gutapercha y la balata son productos duros y no elásticos, que alcanzan cierta plasticidad cuando se les calienta a temperaturas superiores a los 50°C. Las únicas propiedades en que son superiores al caucho normal es en su capacidad aislante y la resistencia a algunas sustancias químicas.

17.3.3 Beneficio y tecnología del caucho

La extracción del látex de caucho se realiza de forma análoga a la de la miera, es decir, recogiendo en recipientes apropiados el líquido que escapa por las incisiones practicadas en la corteza del árbol. Cap. 18

En la propia plantación se coagula el látex por adición de ácidos débiles (fórmico, acético) que coagulan las proteínas que actúan como protectoras del coloide. Luego se calandran los coágulos con adición de agua para lavarlos y, por último, se laminan y se empaquetan las láminas. Los paquetes se ahuman con humos de ramas verdes, para evitar su putrefacción durante el transporte, o se rocían con formaldehído, y así se transporta a la fábrica el *caucho virgen* para transformarlo en *goma*.

El trabajo de la fábrica consiste, en esencia, en: *a*) malaxar la masa de caucho virgen para desordenar su estructura y darle la plasticidad necesaria para el moldeo; *b*) moldear la masa plástica, y *c*) vulcanizar la forma obtenida para eliminar la plasticidad y crear la elasticidad (goma).

El *malaxado* de una sustancia tan poco fluida provoca elevaciones locales de temperatura muy apreciables y, con ello, la posibilidad de que se produzcan demasiadas

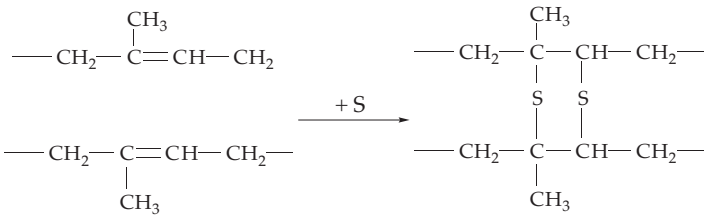
roturas de las macromoléculas del caucho por reacción del O_2 del aire sobre los dobles enlaces. Para evitar estos efectos, en los malaxadores (de rodillos o de uña —aparatos de Bambury—) se adicionan a la carga pequeñas cantidades de ácido esteárico, que actuará como lubrificante, y se dota a los aparatos de refrigeración indirecta por agua. También, a veces, se opera en atmósfera de N_2.

Cuando el malaxado termina, por haberse alcanzado la plastificación deseada, se añaden a la masa las sustancias que se necesita incorporar al caucho para el mejor éxito de la operación de vulcanización (acelerantes) y aquellas otras que es preciso incorporar a la masa de caucho para mejorar sus propiedades utilitarias (colorantes, antioxidantes, cargas o rellenos, reforzantes, etc.). Después se continúa la operación hasta repartir homogéneamente las adiciones. La masa, por fin, se lleva al moldeo.

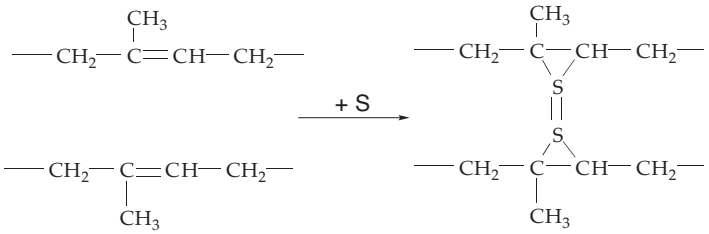
El moldeo se lleva a efecto por métodos muy variados, según la forma deseada para los objetos. Así, se utiliza el laminado (para planchas o tejidos recubiertos de caucho, cintas), la extrusión (para tubos y cintas), la estampación, etc. Otras veces se aplica el caucho por disolución, aunque esto se hace preferentemente a partir del látex.

La vulcanización o elastización se logra estableciendo uniones químicas entre las moléculas de poliisopreno, en grado tal que desaparezcan las propiedades plásticas y, sin embargo, no se alcance una rigidez tan grande de la estructura que sea imposible el desplazamiento intermolecular reversible, que es la esencia de la elasticidad. Para esas uniones encontró GOODYEAR (1839) un agente adecuado en el azufre.

La reacción básica del proceso, referida a una pareja de eslabones isopreno, es:



o la:



ambas de adición del azufre al doble enlace.

El efecto térmico claramente apreciable de la reacción, y la imposibilidad de extraer posteriormente con acetona el azufre combinado, demuestran la naturaleza realmente química del proceso, pudiéndose comprobar que se trata de un proceso de adición porque no aparece SH_2 y por la menor capacidad de absorción de Br_2 de la goma vulcanizada.

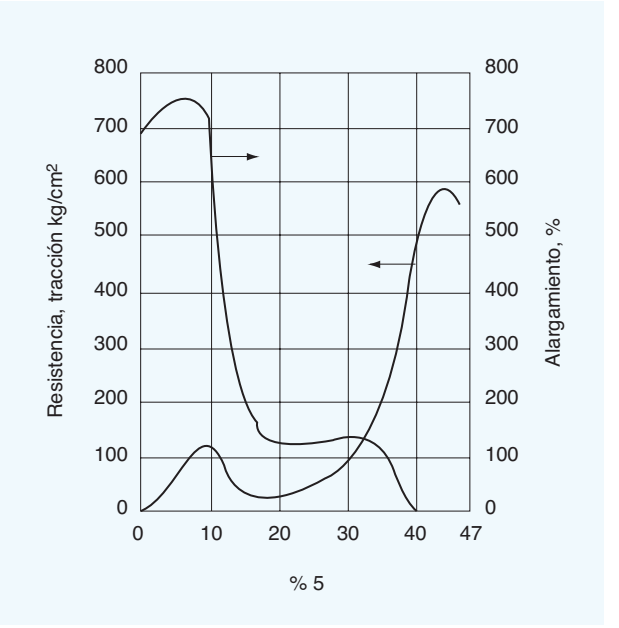


Figura 17.3 Influencia del porcentaje de S en la resistencia y elasticidad de la goma vulcanizada.

Tal como se ha indicado, sólo interesa conseguir una limitación del movimiento intermolecular y no su bloqueo total. Por esto no se adiciona el azufre estequiométrico a la masa de caucho (aproximadamente un 47% en peso de ésta), sino sólo un 0,5 a un 8% de esta cantidad.

Esto se ilustra en el gráfico de la figura 17.3, que representa la variación de la elasticidad y de la resistencia frente al contenido en azufre, para un caucho genérico. Se ve cómo adiciones superiores a las indicadas disminuirían simultáneamente la resistencia y la elasticidad.

La adición de azufre en proporciones mayores (30 a 50% del estequiométrico) origina un producto duro y no plástico que se conoce con el nombre de *ebonita*, y que es, por su aspecto y algunas de las propiedades, análogo a los plásticos rígidos (baquelitas, por ejemplo).

La cinética de la vulcanización forzaría a realizar esta reacción a temperaturas elevadas (> 300°C). Pero a estos niveles térmicos se craquearían las cadenas poliisoprénicas, aumentaría el desorden molecular y, en conjunto, se perdería elasticidad y resistencia.

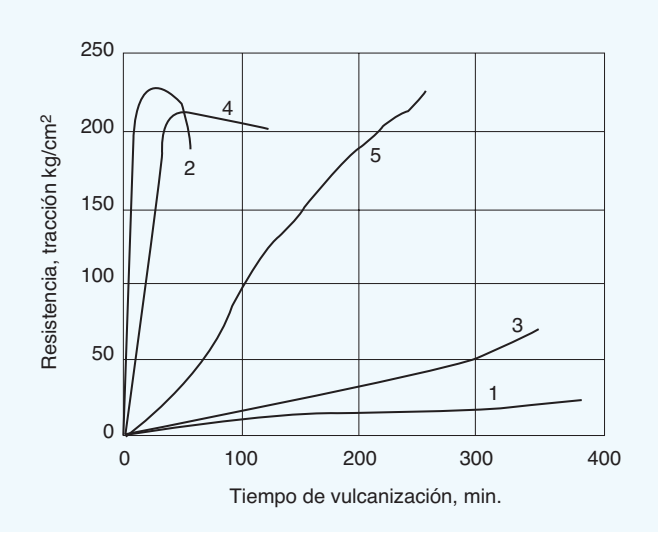
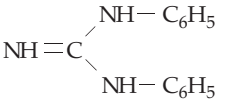


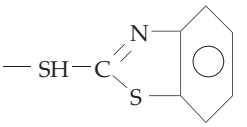
Figura 17.4 Influencia del tiempo de vulcanización en la resistencia del caucho. *Composiciones* : para 100 partes de goma, en todos los casos, a 1 le corresponde 1 parte de azufre; a 2, 1 parte de S y 1 parte de ZnO y 0,5 partes de polibutiraldehído-anilina (acelerante); a 3, 3 partes de S; a 4, 3 partes de S, 5 partes ZnO y 0,5 partes de mercaptobenzotriazol; a 5, 10 partes de S. La tempertaura en todos los casos es de 140°C.

Por esto se han de utilizar catalizadores de vulcanización que permiten operar a menor temperatura y durante menos tiempo. Se llaman "acelerantes", y entre ellos están:

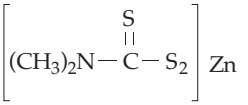
Difenilguanidina



Mercaptobencenotiazol



Dimetilditiocarbamato de cinc



Algunos compuestos inorgánicos, como el óxido de cinc, suelen ser considerados como coadyuvantes de la vulcanización.

La variada naturaleza química de los acelerantes hace difícil enunciar una teoría sobre su acción. Sin embargo, parece admitirse la fomación de un compuesto intermedio acelerador-azufre, que luego se desdobla para ceder el azufre y formar un radical activo libre:

$$S + A = AS$$

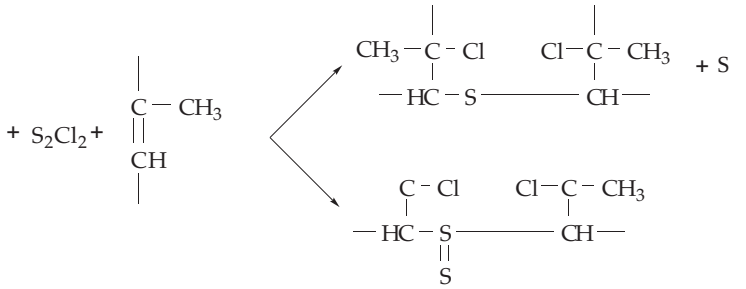
$$R + AS = RS + A^{\bullet}$$

donde *A* es el acelerador y *R* la cadena carbonada.

La figura 17.4 representa la variación de la resistencia con el tiempo de vulcanización en gomas de distintas composiciones, y trabajando siempre a una temperatura constante. Aunque no quede reflejado en esta gráfica, la elasticidad también se ve favorecida por la presencia de los acelerantes, por las razones anteriormente indicadas.

La tecnología de la vulcanización es sencilla: calentar la pieza moldeada durante un tiempo variable, en un horno a temperaturas comprendidas entre los 110 y 150°C. Las variantes del proceso se refieren a la manera de llevar a cabo este calentamiento: a presión, por la acción de vapor directo o indirecto, o con aire u otro gas a adecuada temperatura. Asimismo, es muy frecuente la calefacción eléctrica.

Cuando se trata de vulcanizar objetos de caucho de poco espesor puede utilizarse como vulcanizante el cloruro de azufre. Las condiciones del proceso son entonces más suaves, ya que se realiza sometiendo la pieza a la acción de los vapores de esta sustancia o a la de su disolución en algún compuesto orgánico. Esta es la denominada vulcanización en frío, y las reacciones que al parecer se desarrollan en ella son:



Con la vulcanización suele terminar la fabricación de objetos de caucho, y sólo en algunos casos se somete la pieza obtenida a tratamientos especiales en su superficie.

17.3.4 Aditivos al caucho

Es corriente que en la fase de mezcla de ingredientes se hayan adicionado a la masa de caucho sustancias especiales de acción más o menos específica sobre las propiedades de material manufacturado, como antes se ha indicado.

Su acción es muy variada, y así se utilizan:

Antioxidantes cuando se desea que el caucho no envejezca[1] (se oxide) rápidamente por la acción del oxígeno del aire. Su proporción suele ser el 1% del caucho total. Entre las sustancias más empleadas se encuentran el ácido esteárico, anteriormente mencionado, la fenil-*b*-naftilamina y otros productos de condensación de aldehídos o cetonas alifáticas con aminas aromáticas.

Colorantes constituidos por pigmentos o lacas orgánicas. También óxidos e hidróxidos de cromo, cinc y hierro, etc.

[1] El fenómeno de envejecimiento provoca un endurecimiento progresivo de la goma, con pérdida de elasticidad y un aumento de fragilidad ("cristalización"). Las causas fundamentales de este envejecimiento son, de una parte, la acción del oxígeno del aire u otros oxidantes que provocan la ruptura de los dobles enlaces, y, de otra la formación, aun en pequeña proporción, de retículos cristalinos que hacen perder al caucho su estructura amorfa. Esta acción está favorecida por el calor, la luz, y ciertos iones metálicos como el Cu^{+2}, Mn^{+2}, etc., y la retarda la humedad.

Cargas o rellenos para incrementar la masa del producto, reduciendo consiguientemente su precio al tratarse de sustancias de bajo coste. Son las más corrientes: talcos, greda, carbonatos de cinc o bario, arcillas, tierra de diatomeas, etc.

Reforzadores para elevar la resistencia de la goma frente a ciertas acciones específicas: arcilla, óxido de cinc, carbonato magnésico, etc. destaca el negro de humo, de acción específica contra el efecto de desgaste por roce, y cuya adición ha permitido quintuplicar la duración de las cubiertas de automóvil[1].

17.3.5 Tecnologías especiales del caucho

En ocasiones, los procesos que se siguen para el aprovechamiento del caucho natural presentan diferencias respecto a los vistos hasta ahora. Estas diferencias pueden referirse al modo de beneficio del vegetal, caso del caucho de guayule, al aprovechamiento industrial, como *gomas de látex y espuma de caucho* , o a la transformación de la materia prima en productos de características distintas por la acción de reactivos químicos: *clorocauchos*, *rubones*, *ebonita*, etc.

17.3.5.1 Caucho de látex

Son especialmente útiles para conseguir objetos con paredes de lámina fina y de gran elasticidad, tales como globos y guantes quirúrgicos, y para recubrimiento, o engomado, de fibras textiles.

El moldeo se realiza mojando el molde (o la fibra a recubrir) en una disolución bastante concentrada (75 a 80%) del látex natural. La aireación forzada de la capa adherida provoca la evaporación del disolvente y la consiguiente formación de la película sólida.

Cada día son más utilizados para estos fines los procesos electroforésicos, basados en la posibilidad de orientar hacia una superficie, y depositar en ella, las micelas de caucho látex que, como se indicó, poseen carga eléctrica negativa. Los moldes –metálicos– se disponen como ánodos en la electroforesis del látex. Cuando lo que se desea es recubrir un tejido, se le coloca a modo de diafragma entre los dos electrodos, con lo que las micelas de caucho en su recorrido hacia el ánodo se depositan sobre él.

Los objetos obtenidos por estos procedimientos se vulcanizan por simple exposición a los vapores, o a disoluciones, de cloruro de azufre.

17.3.5.2 Espumas de caucho

Se obtienen agregando al caucho sustancias que al ser calentadas se descomponen y originan gases en abundancia. Entre estas sustancias se utilizan carbonato amónico, cloruro amónico, o bicarbonatos con algún ácido débil. Otras veces se provocan dispersiones de aire o de nitrógeno en el caucho[2]. Después se vulcaniza.

---

[1] La composición aproximada de un neumático de automóvil es:

	%		%		%
Caucho	62	Negro de humo	25	Azufre	2,0
Betún	3	Ácido esteárico	2,5	Antioxidante	0,6
ZnO	3	Alquitrán pino	1,3	Acelerador	0,6

[2] Los clorofluohidrocarburos (CFC) han sido cuestionados al respecto por su inferencia negativa sobre la capa de ozono estratosférica (véase Cap. 3).

17.3.5.3 Cauchos regenerados

Es evidente el interés económico que tiene el aprovechamiento del caucho constituyente de diversos objetos que por desgaste u otras razones han perdido su utilidad. Hay desechos constituidos solamente por goma —disminuida o alterada— como ocurre con las suelas de calzado, los residuos del cortado de la gomaespuma, las cámaras de vehículos, etc. y otros que tienen ciertas cantidades de materias extrañas interpuestas, cual ocurre con las cubiertas de automóvil y las correas y bandas de transmisión.

La primera operación a que se somete a estas materias es un desgarramiento en caliente para luego poder separar las materias extrañas, por dos caminos; bien por disolución de éstas por tratamiento con reactivos apropiados (en el caso de los neumáticos se agrega sosa cáustica para disolver el tejido de celulosa que llevan como armadura y luego separar los alambres de refuerzo por retención magnética), bien por disolución del caucho en disolventes orgánicos, recogiéndose posteriormente el caucho al evaporar y recuperar el disolvente.

En todo caso se llega a un producto bastante despolimerizado, de propiedades muy inferiores a las del caucho original. La mezcla con caucho nuevo permite obtener productos con propiedades intermedias, aprovechables para nuevos usos industriales. Ver Cap. 1.

La importancia de estos procedimientos se refleja en que, actualmente, la mitad del caucho que se produce se regenera.

17.3.5.4 Gutapercha y balata

Se extraen igual que el caucho ordinario. En cambio, su tecnología posterior es mucho más simple, ya que no se las suele vulcanizar.

Estos cauchos son sólo ligeramente plásticos en frío y esto, unido a su baja elasticidad, marca sus campos de aplicación. Se utilizan para recubrir tejidos o fibras duras, cual es el caso de las correas de transmisión. También se aplican para fabricar pelotas de golf. Por sus buenas propiedades dieléctricas se emplean para aislamientos, con preferencia al caucho-cis.

17.3.5.5 Otros derivados del caucho

Como más importantes se pueden citar:

Clorocauchos. Obtenibles por cloración del caucho, son útiles en la industria de los barnices, y para preparar películas finas.

Pliofilm. Es el producto resultante de la hidrocloración de los cauchos, y tiene su aplicación principal en la formación de películas finas impermeables a los gases.

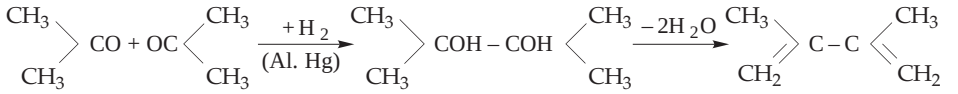
Ebonita. Es caucho sobrevulcanizado (adiciones de azufre muy superiores a las necesarias para la simple elastización). Se le incorporan también aceleradores, antioxidantes, colorantes, cargas, etc. Resiste bien a los ácidos, por lo que se emplea como material de construcción química. De muchas de sus aplicaciones va siendo desplazada la ebonita por otros plásticos más modernos (dominós, teléfonos, frentes y cajas de aparatos de radio, etc.)

17.4 CAUCHOS DE SÍNTESIS

Desde el momento en que la evolución industrial incrementó el consumo de caucho natural, se lanzó la investigación industrial de distintos países al estudio de su es-

tructura para repetir en el laboratorio los procesos naturales que lo originan, y sintetizarlo.

Los primeros resultados tecnológicos dignos de consideración fueron llevados a cabo por Hoffman, en Alemania, durante el año 1909. Desde el primer momento se puso de manifiesto la dificultad de disponer del monómero —isopreno— y la necesidad de un catalizador que permitiera llegar a grados de polimerización elevados. Ante lo primero, las investigaciones se enfocaron hacia otro monómero muy análogo y más fácilmente sintetizable entonces, el dimetilbutadieno. Éste se pudo obtener de la acetona, según las reacciones:



(acetona) (pinacona) (monómero polimerizado)

El caucho derivado de este monómero ("caucho Hoffman") fue utilizado por Alemania en la guerra de 1914. Era de malas características; tuvo que limitarse la velocidad de los vehículos que rodaban con él para evitar la desintegración de los neumáticos por el efecto centrífugo de la rotación (!).

Después de la guerra se intensificaron las investigaciones y se llegó, también en Alemania, en los años 30, a los cauchos de polimerización del *butadieno*. El que se utilizase el sodio (Na) como catalizador de la polimerización hace que se les conozca desde entonces como cauchos BUNA: (BUtadieno-NA, sodio).

Los mejores resultados se obtuvieron copolimerizando el butadieno con estireno o con nitrilo acrílico, y se denominó BUNA-S a los primeros y BUNA-N a los de nitrilo acrílico.

Después se han obtenido cauchos artificiales por polimerización del cloropreno y del cloruro de vinilo, y últimamente se ha logrado la polimerización efectiva del propio isopreno, una vez resuelta la disponibilidad del monómero, por la industria petroleoquímica.

Hoy día es tal la variedad de cauchos sintéticos obtenibles, como se verá más adelante, que puede elegirse el más apropiado para cada uso particular ya que, si bien ninguno de los artificiales reúne en conjunto todas las propiedades del caucho natural (poliisopreno) una a una son superadas las de éste por alguno de los de síntesis, que suelen ser copolímeros formulados en proporción de mezcla y en grado de polimerización de acuerdo con el empleo pretendido.

17.4.1 Métodos de obtención de los monómeros más importantes[1]

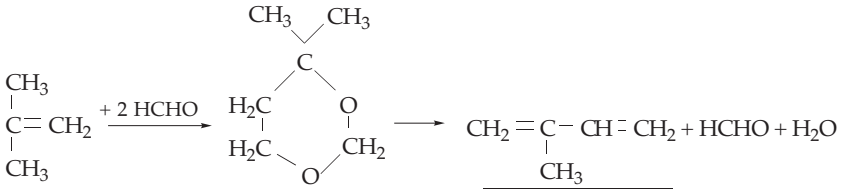
Los métodos de obtención puestos a punto en los distintos países son, en grandes líneas:

A. *Butadieno*
Es el más importante, en cantidad, y se obtiene por craqueo de los gases del petróleo.

[1] La gran variación de monómeros y copolímeros obedece unas veces a la cobertura de productos de variada especialidad. Otras veces se trata sólo de eludir el empleo de patentes no disponibles. Véase Cap. 13, Petrolquímica.

B. *Isopreno*

a) A partir del isobutileno, por reacción catalítica con formaldehído (IFP):



(6-dimetil-1,3-dioxano)

b) Por deshidrogenación catalítica de isopentanos separados del gas de craqueo (Shell, USA);

c) Por isomerización metilante del isobuteno.

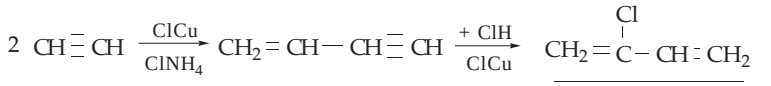
C. *Isobutileno*

Produce los butilcauchos. Se obtiene por isomerización de la fracción C_4 de las refinerías de petróleo.

Los tres monómeros indicados son los de mayor importancia dentro del tipo hidrocarburo. Aparte de ellos, existen otros dos monómeros con estructura de derivado halogenado que tienen interés. Son el 2-clorobutadieno ("cloropreno") y el cloruro de vinilo.

D. *Cloropeno*

Se prepara a partir de acetileno:



el proceso es análogo a uno de los citados en la obtención del butadieno, pero con el cambio de la hidrogenación final por una hidrocloración.

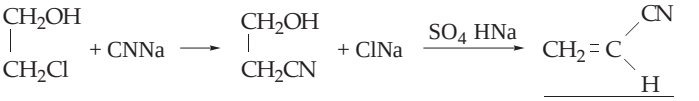
E. *Cloruro de vinilo*

Se obtiene por deshidrocloración del cloruro de etilo.

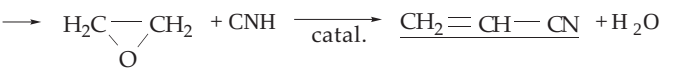
F. *Otros monómeros*

Sólo se citarán los de mayor volumen de producción mundial y carácter copolimerizante, como son el estireno y el nitrilo acrílico. El primero se obtiene por síntesis Friedel-Craft partiendo de benceno y etileno, para dar etilbenceno que luego se deshidrogena por craqueo. El nitrilo acrílico se prepara de varias maneras:

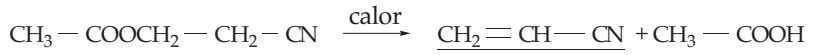
a) A partir de la clohidrina etilénica:



b) Por reacción del óxido de etileno con el ácido cianhídrico:



c) En Estados Unidos se ha empleado la siguiente reacción:



Los restantes monómeros presentan, en general, mucha menos importancia que los vistos hasta aquí, por lo que no se incluyen sus métodos de obtención en este repaso de carácter general.

17.4.2 Los cauchos sintéticos más corrientes

Es comprensible la amplitud del repertorio de polímeros que podría obtenerse combinando los muchos monómeros disponibles. Pero la necesidad de tipificar los productos comerciales introduce limitaciones. La tabla 17.2 expone los productos de mayor uso.

17.4.3 La polimerización

Este proceso es fundamental para la tecnología de los cauchos artificiales y de los plásticos en general. En él se ha de verificar la reacción de unión de los monómeros para formar la macromolécula correspondiente. En general, con grados de polimerización y entrecruzamiento de las cadenas polímeras, se producen plásticos endurecibles y rígidos. El entrecruzamiento leve —como el que se obtiene en la vulcanización— da "elastómeros".

De varias maneras se puede llevar a cabo la polimerización:

a) *En bloque*. En ella el medio de reacción es el propio monómero o monómeros utilizados, acompañados de cantidades pequeñas de otros agentes químicos que se estudiarán más adelante. La reacción se lleva a cabo en moldes, consiguiéndose en muchos casos directamente la forma deseada.

b) *En disolución*, para lo cual se han de disolver los monómeros en un disolvente que no copolimerice con ellos.

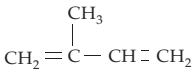
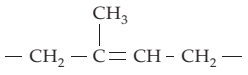
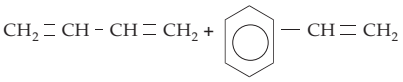
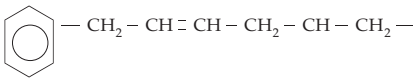
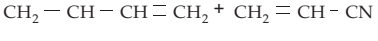
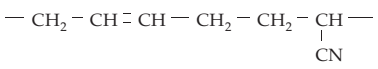
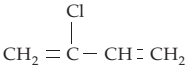
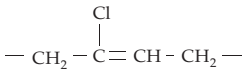
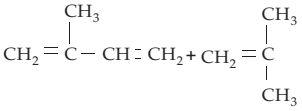
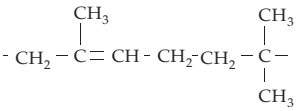
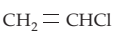
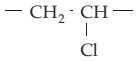
c) *En emulsión*, en cuyo caso se provoca una suspensión de los monómeros en un líquido inmiscible con ellos; así se desarrolla la reacción en todas y cada una de las pequeñas gotículas que forman la dispersión, y se obtiene un producto en forma micelar. Esta suspensión se consigue y mantiene agitando el medio de reacción y con la presencia de agentes emulsionantes. Es, sin duda, la forma de polimerización más utilizada en la actualidad, y entre sus ventajas se cuentan la obtención de un producto de gran analogía con el látex natural y la posibilidad de controlar bien las condiciones de temperatura y la marcha de la reacción, lo que resulta muy difícil en el caso de la polimerización en bloque.

d) En condiciones especiales de agitación y en presencia de agentes nucleizantes se producen dispersiones groseras y se obtienen los polímeros en forma de esferitas de tamaño controlable. Se trata, entonces, de la *polimerización en perla*.

17.4.3.1 Cinética de las reacciones de polimerización

Estas reacciones son, en general, de velocidad demasiado pequeña para las necesidades industriales. Para aumentar la velocidad se actúa sobre la presión, la temperatura y se añaden catalizadores.

Tabla 17.2 Cauchos artificiales.

Monómeros	Unidad fundamental	Denominación
Isopreno 		Caucho natural
Butadieno 		Buna 85 (Alemania) SKA (Rusia)
Butadieno + Estireno 		Buna S (Alemania) GR-S SBR (EE.UU.)
Butadieno + Acronitrilo 		Buna N (Alemania) Perbunan (EE.UU.) Chemigum (EE.UU.)
Cloropreno 		Neopreno
Isopreno + Isobutileno 		Butilcaucho
Cloruro de vinilo 		Koroseal Policloruro

La presión no es el factor de mayor influencia. Sólo en el caso de las diolefinas se trabaja a veces con alguna sobrepresión a fin de provocar el desplazamiento del equilibrio (que conduce a una disminución de volumen).

La temperatura influye notablemente en *la velocidad* de reacción. Sin embargo, su efecto perjudicial sobre la estabilidad de las cadenas de polímero (y, por tanto, sobre la longitud final de la cadena) impone temperaturas de compromiso entre las dos influencias. Pese a la acción de los catalizadores que, como se verá a continuación, se emplearon inicialmente en estos procesos, las temperaturas de trabajo tenían que estar comprendidas entre los 40 y 70°C.

Las sustancias utilizadas corrientemente como catalizadores han sido muy diversas. Son clásicas: el sodio, los haluros de boro, el de aluminio y el de titanio, los persulfatos alcalinos y de amonio, los peróxidos inorgánicos y orgánicos (peróxido de benzoilo, por ejemplo), los mercaptanos y otros.

No está totalmente aclarado el mecanismo de la acción catalítica en estas reacciones, aunque se cree que puede tratarse de una reacción en cadena con intervención de radicales libres.

Para el caso del persulfato potásico y el *n*-dodecilmercaptano, que se emplearon conjuntamente en la obtención del GR-S, se suponen las siguientes reacciones (M= monómero, RSH= mercaptano):

$$S_2O_3K_2 + 2\,RSH \longrightarrow 2\,SO_4HK + 2\,RS\,. \quad \text{(Activación)}$$

$$RS^{\bullet} + M \longrightarrow RSM^{\bullet} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(Iniciación)}$$

$$RSM^{\bullet} + M \longrightarrow RSM^{\bullet}_{(n+1)} \ldots\ldots\ldots \quad \text{(Propagación)}$$

$$RSM^{\bullet}_{(n+1)} + RSH \longrightarrow RSM_{(n+1)}H + RS^{\bullet} \ldots\ldots \quad \text{(Transferencia y cierre)}$$

La influencia perjudicial de la temperatura sobre la longitud de las cadenas de polímero determinó la búsqueda de catalizadores más activos que los indicados hasta ahora, capaces de operar por debajo de los 40°C. Los primeros resultados satisfactorios se alcanzaron en 1944 con los diazocompuestos, y así, con mezclas de ferrocianuro potásico y diazotioéteres, se logró copolimerizar butadieno y estireno a 5°C, iniciándose la reacción incluso a –18°C. Quedó abierto el camino para la obtención de *cauchos fríos*.

Otra influencia perjudicial descubierta hace pocos años ha sido la del oxígeno, que inhibe la polimerización. Este descubrimiento hizo posible utilizar pares redox que iniciasen la reacción por formación de radicales libres y además captasen el oxígeno, eliminando así su acción perjudicial. Son catalizadores de este tipo los sistemas: peróxido de benzoílo-sales ferrosas; pirofosfato ferroso-glucosa; polietilaminas-sales de hierro; poliaminas-sales ferrosas, etc.

Los compuestos citados se han utilizado para la elaboración de los cauchos de butadieno-estireno, los más importantes, pero está comprobada su aplicabilidad a otros monómeros.

Existe el peligro de que se produzca un embalamiento de la polimerización o, simplemente, puede interesar deterner la reacción en un momento dado. En uno u otro caso pueden agregarse a la masa de reacción sustancias denominadas "frenadores" o "inhibidores". Como tales pueden utilizarse la fenil β-naftilamina, la hidroquinona, y el butilcatequol terciario.

17.4.3.2 Control de la polimerización

El control se efectúa sobre: *a*) el tamaño de las moléculas formadas; *b*) la linealidad de ellas; *c*) su estereoestructura, es decir, la forma de unión, *cis* o *trans*, de las unidades de monómero.

a) La magnitud molecualr alcanzada, o grado de polimerización, debe conocerse en todo momento a fin de detener la reacción cuando convenga. El grado de polimerización, *P*, se evalúa por medidas de viscosidad de las disoluciones polímeras en un disolvente. Así se mide la llamada viscosidad específica (que es el resultado de restarle la unidad al cociente entre la viscosidad de la disolución —de una concentración dada, c— y la del disolvente). La relación que liga a estas magnitudes es:

$$\eta = k\, c\, P^a$$

en la que *k* y *a* son constantes para cada tipo de monómero.

Hay otras maneras de medir el peso molecular de los polímeros, como son la ósmosis y la ultracentrifugación.

b) También puede ocurrir que la polimerización conduzca a moléculas no lineales, con ramificaciones, entrecruzamientos e incluso ciclos, con el consiguiente empeoramiento de la calidad de la macromolécula obtenida. Para evitar este vicio estructural se agregan al medio de reacción sustancias conocidas como "reguladores de la formación de cadena". El *n*-dodecil mercaptano desarrolla un efecto regulador, al tiempo que interviene en la reacción, como se indicó antes. Otras sustancias útiles al respecto son también los diisopropilxantatos.

c) La estereoisomería de las moléculas de polímero es de importancia fundamental en sus propiedades. Las claras diferencias ya expuestas entre las formas *cis* y *trans* del poliisopreno natural ilustran la importancia de este factor y la conveniencia de orientar la configuración hacia la estructura más favorable.

Han sido NATTA y sus colaboradores los que han relacionado la estereoestructura con las propiedades mecánicas y han dado soluciones para conseguir las estructuras deseadas. Según NATTA, las dos posibilidades de unión de monómeros con carbonos asimétricos pueden originar tres grandes tipos de polímeros (Fig. 17.5). El primero, denominado *isotáctico*, es aquel en el que se tiene siempre el mismo tipo de unión, la *cis*; en el llamado *sindiotáctico*, se encuentran siempre uniones *trans*, lo que determina que las posiciones de los radicales R estén alternativamente dispuestas a ambos lados del plano; mientras que en el *atáctico*, las uniones se suceden en forma totalmente aleatoria, irregular.

La especial disposición en el espacio de cada uno de los distintos tipos de estructuras de una misma especie molecular hace que su coexistencia impida el estado "cristalino" del polímero. Sólo cuando exista una sola variedad molecular en todo el conjunto de la sustancia podrá existir el estado cristalino completo. El tanto por ciento de cristalinidad se reducirá al aparecer junto a una forma cantidades de las otras. Esto sin olvidar que también los radicales de gran volumen pueden impedir estéricamente la "cristalización".

La *polimerización estereordenada* permite obtener polímeros de extraordinarias características mecánicas y químicas que están determinadas más que por la naturaleza de sus monómeros por la estereoisomería conseguida al polimerizarlos. Véase la figura 17.6.

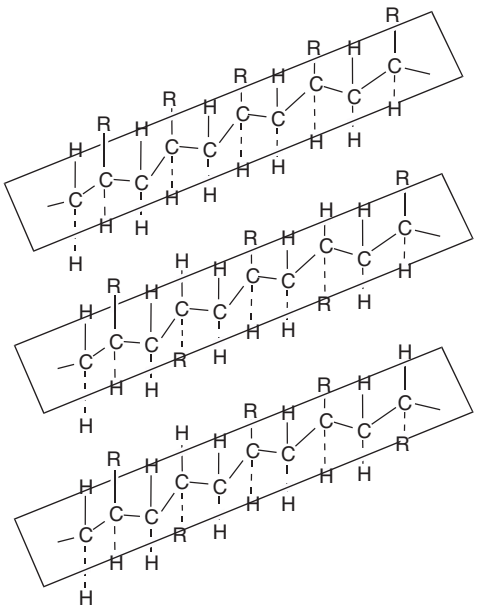


Figura 17.5 De arriba abajo: Polímeros isotáctico, sindiotáctico y atáctico, según la nomenclatura de Natta.

La consecución de *catalizadores estereordenadores* ha supuesto un avance enorme en la obtención de cauchos sintéticos y, en general, en la de casi todos los plásticos de polimerización. Merecen destacarse: los haluros de titanio, diversos compuestos de cobalto, el litio metálico o los alquil-litios y los trialquil-aluminios.

17.4.4 Procesos posteriores a la polimerización

Una vez completada la polimerización, por lo que al caucho se refiere, se suele continuar la elaboración sobre dos tipos de producto:

Uno es el resultante de la polimerización en *bloque*; es análogo al caucho natural coagulado y sus tratamientos posteriores son los mismos que los de éste. Hoy día la producción de caucho artificial "en bloque" es mínima con respecto al total. El segundo tipo corresponde al polimerizado en suspensión, que se trabaja como los látex: coagulación, malaxado, moldeo y vulcanización.

La vulcanización de los cauchos de síntesis hidrocarburados se realiza con los mismos reactivos que en el caucho natural. Son excepción los cauchos de cloropreno,

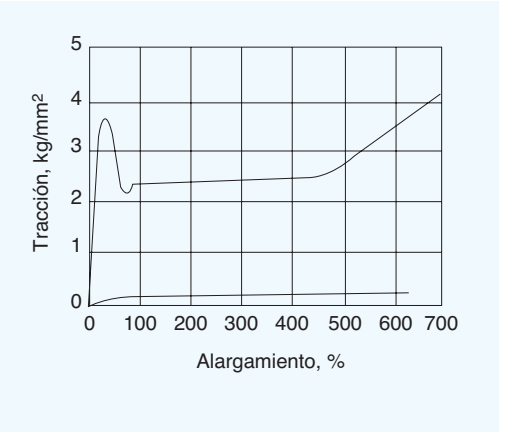
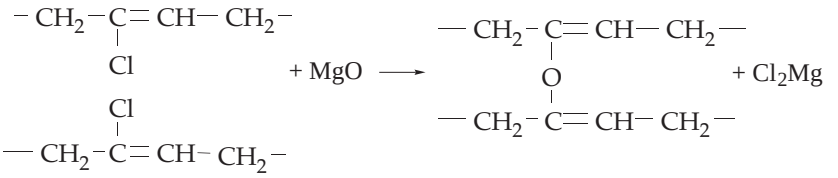


Figura 17.6 Alargamiento a la tracción de un polímero isotáctico (1) y amorfo (2) del propileno.

que se vulcanizan con ZnO o MgO; el anclaje intermolecular se establece mediante un oxígeno puente:



Este tipo de vulcanización no desmerece respecto a la clásica en lo que a propiedades mecánicas del producto resultante se refiere.

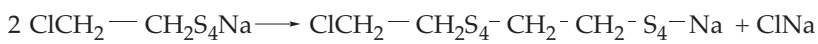
También se emplean con el caucho de síntesis las adiciones de antioxidantes, antiabrasivos, cargas, etc.

17.4.5 Cauchos artificiales especiales

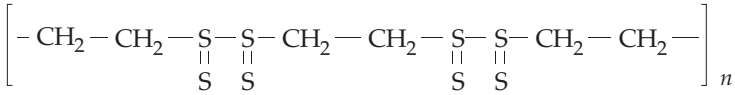
Hay cauchos artificiales de naturaleza bien distinta a los citados, cuyo empleo se justifica por sus propiedades muy específicas. Quizás los más importantes sean el tiocol y los cauchos de siliconas.

17.4.5.1 Tiocol

Su obtención se realiza manteniendo en suspensión o en disolución los dos reactivos, dicloruro de etileno y polisulfuro sódico, que en una primera fase han de formar la unidad polimérica. Las reacciones son:



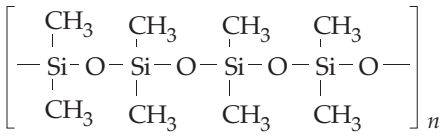
Siendo la fórmula del eslabón fundamental:



Este producto vulcaniza con óxidos metálicos y calor. Se emplea por su resistencia a los ácidos no oxidantes y a los disolventes, y por su impermeabilidad a los gases y vapores. Se usa mucho para la fabricación de tuberías de goma para disolventes.

17.4.5.2 Silicona[1]

Se obtiene polimerizando dimetil-siloxano para dar una macromolécula del tipo:



La vulcanización se ha de realizar ligando estas moléculas con un compuesto que sea fuente de radicales libres, tal como el peróxido de benzoilo. Los componentes no saturados que resultan se unen entre sí por las valencias libres originando la red molecular.

La principal característica de estos cauchos es que conservan sus propiedades en un amplísimo intervalo de temperaturas (–40°C a 300°C). En menor escala se emplean también por su resistencia a los agentes corrosivos, si bien por la acción de los disolventes clásicos se hinchan mucho.

17.4.6 Otros nuevos polímeros de interés actual

No se trata propiamente de cauchos, pero se incluyen aquí porque pueden competir con algunos de sus derivados, como pueden ser los cauchos sobrevulcanizados en los que ya no interesa la elasticidad. Además, la técnica para su obtención —policondensación— es análoga.

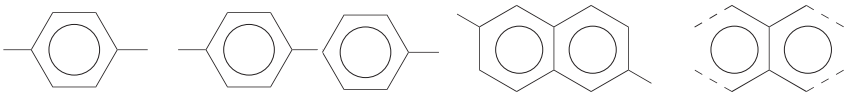
Como se indicó en el capítulo 6, en las dispersiones diluidas de sustancias poliméras de alto peso molecular hay ya muy poca interacción entre las micelas —macromoléculas— así que si los geles correspondientes se hilan, mediante máquinas extrusoras de doble husillo, p. ej., y las fibras se estiran después, se obtienen fibras muy resistentes porque las cadenas moleculares lineales se han podido ordenar longitudinalmente facilitando al máximo la interacción molecular. Por ello, la resistencia de las fibras resulta muy próxima a los valores teóricos. Lógicamente, las interacciones tan fuertes pueden llegar a anular toda elasticidad.

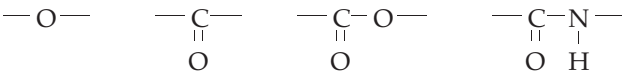
En todo caso, las fuerzas de interacción dependen de la mayor o menor afinidad de los grupos funcionales existentes en las macromoléculas; si son bajas, se obtendrán productos plásticos; si son fuertes, rígidos, y en situaciones intermedias es posible la elasticidad.

[1] En el capítulo 6 se ha hecho referencia a otros tipos de siliconas.

Los últimos logros en el campo de los materiales rígidos conducen a polímeros con excepcionales resistencias físicas, químicas y térmicas, hasta el punto de que *estas sustancias se sitúan entre los plásticos ordinarios y los metales*, con la particularidad respecto a éstos de su densidad mucho menor. Es ésta una de tantas conquistas de la industria de "plásticos".

En su constitución es frecuente encontrar funciones aromáticas, mono y bicíclicas, y las de tipo éter, éster, cetona, amida, etc., como se expone en el esquema siguiente:





En la calidad de los resultados obtenidos influyen mucho los tratamientos mecánicos.

Así, mediante el estirado en tres dimensiones de las láminas de poliésteres —por tracciones sucesivas longitudinal/ transversal/longitudinal—, se han conseguido láminas "supertensadas" cuya resistencia al desgarro es doble que las de estirado simple (L/T), lo que se ha aplicado con ventaja para mejorar las cintas de vídeo, por ejemplo.

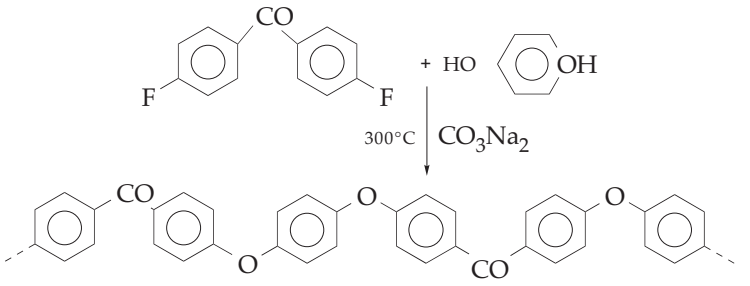
La mejora de la termoestabilidad se apoya en consideraciones termodinámicas. La facilidad de fusión de un polímero, su "punto de fusión", lo determina el cociente

$$t = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}$$

entre la entalpia y la entropía de fusión. Para alcanzar altos puntos de fusión habrá que actuar elevando el numerador y reduciendo en lo posible el denominador. Para lo primero se acude a las funciones como los grupos poliéter-cetonas aromáticas (interacciones entre los electrones *pi* aromáticos y la polaridad de los grupos COO y CO en cadenas lineales). Las entropías de fusión bajas se dan en polímeros de macromoléculas rígidas —poliésteres y poliamidas aromáticas— para favorecer la orientación de los elementos moleculares. Los copolímeros termoplásticos de éteres-cetona y de ésteres resisten bien los 250°C, es decir, unos 100°C más que el excepcional polipropileno.

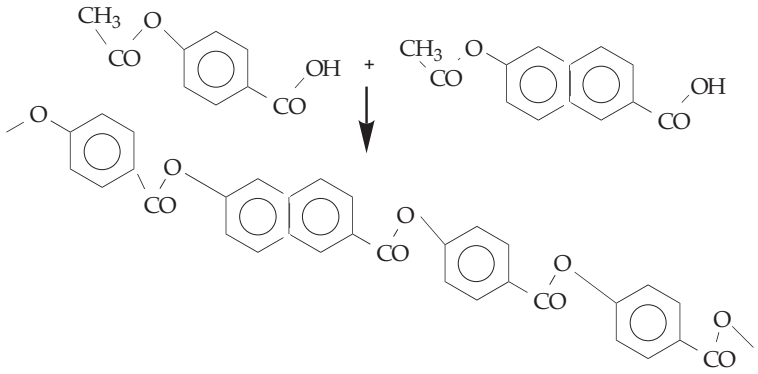
Ejemplos de polímeros de interés en el campo indicado son:

1. Copolímeros poliéter-cetona:

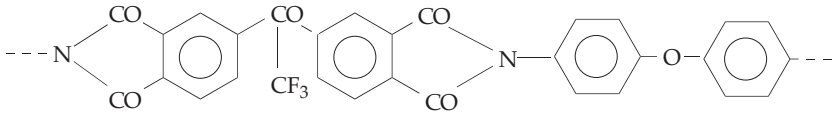


Se opera a más de 300°C, en el seno de un disolvente de alto punto de ebullición. Variando las proporciones relativas de los reactantes se consiguen polímeros de una amplia gama de propiedades, con todos los matices que sean precisos. Así, el "hostatec", de Hoechst ha permitido dotar a los motores Daimler-Benz de arandelas para los muelles de las válvulas que resisten las temperaturas de la proximidad del motor y que por su menor inercia que las metálicas —por menor densidad— permiten que el motor trabaje más revolucionado y, por ello, con mayor rendimiento.

2. Otro producto de igual origen es el "vectra" resultado de la condensación de monómeros mono y binucleados —derivados de los ácidos hidroxinaftoico— se obtienen unos polímeros tipo *cristal líquido*, de amplia aplicación en Electrónica, para circuitos impresos:



3. Polímeros muy fluorados. Se caracterizan por su constante dielectrica muy baja, 2,6 (la de la apreciadísima alúmina pura es 8) y son por ello una aportación importante para el progreso de la Electrónica, como soporte para las plaquetas de *chips*, pues permiten una reducción importante de los espacios entre las pistas metálicas sin que se produzcan acoplamientos entre éstas. Se trata, en concreto, de polihexafluorimidas que son transparentes e incoloras:



17.5 BARNICES Y PINTURAS[1]

Se llaman *barnices* a las mezclas líquidas, más o menos fluidas, que aplicadas sobre una superficie forman una capa rígida, adherente, impermeable a los gases y a los líquidos, decorativa o protectora. Si, además, la mezcla lleva un sólido finamente dividido (pigmento) que cubre y enmascara la superficie base, el producto se llama *pintura*. A las pinturas brillantes se les llama *esmaltes* o *lacas*.

[1] Este apartado se ha redactado con el asesoramiento del Dr. L. Ysu Muñoz, creador y ex-director del Departamento de Corrosión y Protección de Materiales, INTA.

Aparte la importancia de los fines decorativos, la finalidad protectora es de un relieve económico capital. Baste decir que este tipo de protección es de los más extendidos y eficaces para preservar los materiales contra la corrosión atmosférica o de otro tipo, y que las pérdidas por corrosión cuestan a la humanidad muchos billones de pesetas cada año.

17.5.1 Composición de los barnices y pinturas

Una pintura consta de:

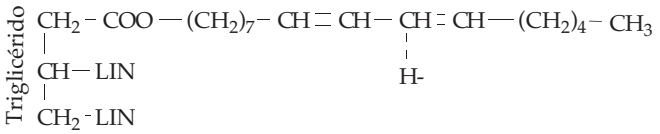
- El *vehículo fijo*, llamado *aglutinante*
- El *disolvente*, que sirve para modificar algunas características de la pintura (fluidez, cuerpo, etc.)
- El *pigmento*, sólido de grano fino, y
- Los *aditivos* circunstanciales, que desempeñan funciones auxiliares por sus propiedades tixotrópicas, humectantes o incluso refractarias, etc.

La adecuada combinación de estos componentes constituye en cada caso la "fórmula" de la pintura, a la que se llega por vía empírica.

17.5.1.1 Vehículos

Los hay de varios tipos:

a) *Grasos*. Los más antiguos son los aceites secantes, así llamados porque al extenderlos sobre una superficie soporte absorben el O_2 del aire y, a través de los dobles enlaces del glicérido, se produce una polimerización que reduce más y más la fluidez del aceite hasta convertirlo, al cabo de días, en una sustancia gomosa, resistente y bien adherida al soporte, que se conoce como *linoxina*. El endurecimiento sigue químicamente la pauta siguiente (LIN representa la parte de cadena omitida del ácido linoleico):



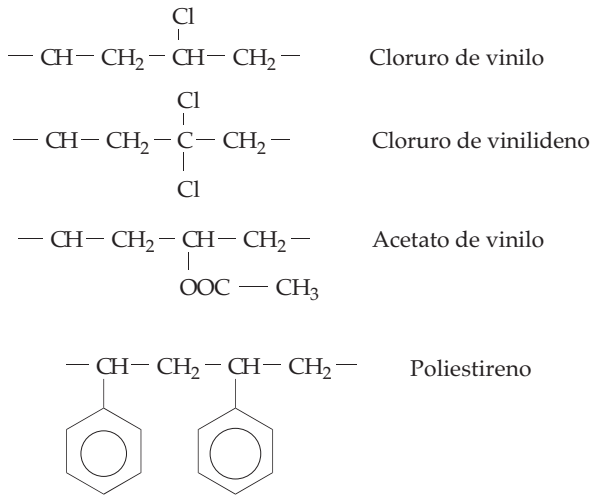
$$RH + O_2 \longrightarrow R - OOH$$
$$R - OOH \longrightarrow RO^{\bullet} + OH$$
$$RH + RO^{\bullet} \longrightarrow R - OH + R^{\bullet}$$
$$RH + OH \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O$$

$$RO^{\bullet} + RO^{\bullet} \longrightarrow RO - OR \quad \text{enlace peróxido}$$
$$RO^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R - O - R \quad \text{enlace éter}$$
$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R - R \quad \text{enlace carbono-carbono}$$
$$R^{\bullet} + OH \longrightarrow ROH \quad \text{enlace éster-hidroxilado}$$

El proceso se acelera mucho si al aceite se le ha añadido antes un aditivo *secante*, como son las sales de Co, Pb o Mn de los ácidos nafténico o linoleico, en proporciones muy pequeñas (un 0,05%). Mejoran también las propiedades de la capa final si el aceite se ha cocido previamente, iniciándose con ello el proceso de polimerización. Y todavía cabe una mejora mayor si en la cocción se incorporan resinas naturales –Congo, Dammar, Kauri, Copal o artificiales, como son los "albertoles", obtenidos esterificando los carboxilos de la colofonia con polioles —glicerina, pentaeritrita, etc.—

b) *De resinas sintéticas*. El agente filmógeno es en este caso una resina. Y cabe distinguir entonces dos tipos de pinturas: unas convertibles, y otras no convertibles. Estas últimas forman la película por la simple evaporación del disolvente que contiene al polímero (resina) ya formado. En cambio, las convertibles secan por reacción de los monómeros dispersos en el disolvente, de modo que la capa se endurece al aumentar la magnitud molecular de los monómeros iniciales.

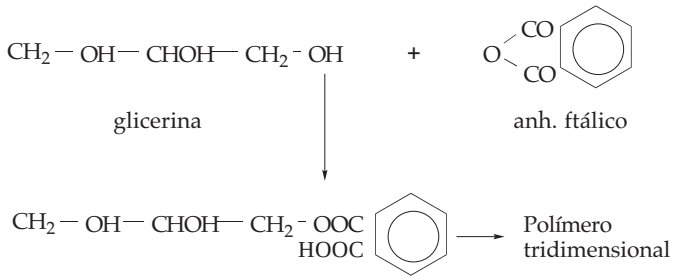
Dada su poca afinidad ("parafinidad"), el polietileno sería un filmógeno ideal en cuanto a su resistencia a los agentes exteriores. Pero esa poca afinidad determina también escasa adherencia de la película con el soporte. Esta dificultad se ha suplido acudiendo a derivados polares del etileno, como los que se indican seguidamente, que se emplean solos o en mezcla,



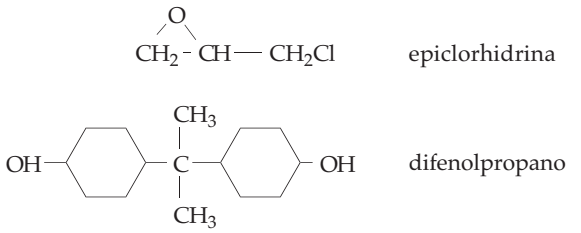
con lo que se dispone de una amplia gama de propiedades: viscosidad, solubilidad, adherencia, tenacidad, elasticidad, etc.

Otros productos no convertibles son el clorocaucho —polímero del cloropreno— el polietileno clorosulfonado —"Hypanol"— y las resinas acrílicas. También la nitrocelulosa, que da esmaltes de gran aplicación en la industria automovilística.

Los vehículos convertibles fijos de mayor significación son las resinas *alcídicas*, poliésteres resultantes de la policondensación del anhídrido ftálico y la glicerina. En primera fase, la condensación forma una molécula



polifuncional ácido/alcohol/éster que por esterificaciones subsiguientes forman las moléculas tridimensionales de la película. Se pueden mejorar los resultados si se incorporan resinas vinílicas o cauchos clorados. Estas películas son muy adherentes, dada su polaridad, y secan rápidamente. A este grupo pertenecen también las *resinas epoxídicas*, cuyos monómeros de partida son la epiclorhidrina y el difenolpropano:



El polímero inicial —lineal— contiene grupos terminales activos a través de los cuales:

- por esterificación de los OH con ácidos grasos secantes se llega a las formas ésteres-epoxi, parecidas a las alquídicas, muy resistentes a los álcalis y que secan por el oxígeno del aire, o
- se preparan productos que secan por adición de poliamidas, sin necesidad del concurso del aire. Estas *pinturas duales* imponen el doble envase y la necesidad de mezclar, antes de su aplicación, el endurecedor amídico con el prepolímero epoxídico portador de los demás componentes de la pintura. Son productos de gran aplicación para proteger la maquinaria y las estructuras industriales.

Cabe citar también las modernas pinturas *de poliuretano*, convertibles y de doble envase. La cura de las mismas se produce por reacción de grupos isocianato con grupos OH, para formar uretanos sustituidos. Con isocianatos y poliésteres saturados —que lleven dos o más grupos funcionales— se obtienen buenas películas tridimensionales, muy reticuladas, resistentes a la abrasión, de brillo y color muy estables, por lo que se emplean en construcciones ferroviarias, aeronáuticas y navales.

17.5.1.2 Los disolventes

Sirven par fluidificar el vehículo. Cabe distinguir entre disolventes propiamente dichos y *diluyentes*. Estos, en realidad, se emplean para abaratar el producto, disminu-

yendo la proporción de disolvente. El más antiguo de los disolventes es el *aguarrás*, hoy sustituido en gran medida por hidrocarburos de volatilidad adecuada, no polares, más baratos, de origen petrolero —tolueno, xileno, "white spirit", no benceno por su alta toxicidad—. Otros, polares, son metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetatos de butilo y amilo, etc., que se combinan con alcoholes e hidrocarburos, para esmaltes nitrocelulósicos. Se tiende a eliminar a los disolventes, de las fórmulas, pues son materias que casi siempre se pierden por evaporación sin posibilidad de recuperarlas.

17.5.1.3 Los pigmentos

Son partículas sólidas, insolubles en la parte fluida de la pintura, encargadas de dar a la capa opacidad y color. Su tamaño de grano oscila entre 0,1 μ (negro de humo, óxidos de titanio) y 25 μ (tierras naturales); es magnitud que afecta mucho a sus características funcionales: mojabilidad, poder cubriente, velocidad de sedimentación, reactividad, lisura, brillo y consistencia de la película, etc.

Es importante también el índice de refracción del material pigmentario, pues su diferencia con el del vehículo favorece el poder cubriente de la pintura. Los índices de refracción afectan también a la absorción de aquellas longitudes de onda luminosas que determinan el color complementario del pigmento. En todo caso, la presencia de pigmento dificulta —filtra— la llegada de las ondas luminosas al material soporte, como se ha tratado de expresar en la figura 17.7.

Hay muchas clases de pigmentos: orgánicos e inorgánicos, naturales y artificiales. Se dispone de colores variadísimos, que además, se pueden matizar por mezcla. Y los hay cubrientes y no cubrientes. Esto último parece una contradicción; se trata de los pigmentos "extendedores", que son baratos, que diluyen a los más caros y que por su forma de grano —laminar, como la mica, por ejemplo— refuerzan la estructura de la película, su impermeabilidad y facilitan la aplicación con brocha.

> Entre los blancos se cuentan el albayalde —carbonato de plomo— de baja capacidad cubriente, y el dióxido de titanio, de máxima capacidad cubriente, estable, además, y no reactivo.
>
> Los pigmentos de color se obtienen a veces por modulación fina y levigación —purificación— de tierras naturales. También son relativamente baratos los pigmentos de óxidos de hierro residuales[1], que se emplean en pinturas de imprimación y tapaporos de las superficies de madera. Se emplean mucho los amarillos y anaranjados de cromo (óxidos) y los rojos y anaranjados de molibdeno (óxidos), el azul prusia y el ultramar. Entre los orgánicos se cuentan los rojos y marrones de toluidina y de litol, el negro de humo y los azules y verdes de ftalocianinas.

Merecen especial mención los pigmentos anticorrosión, que se usan para preparaciones de imprimación, sobre las que, una vez secas, se aplican la capa o capas finales. Entre estos pigmentos se encuentran el rojo de plomo (minio), azul de plomo (subóxido), el cromato de cinc, el silicocromato básico de cromo, el cinc en polvo, el tetroxicromato de cinc, el cromato de estroncio y el plumbito cálcico. Su función es inhibir los efectos electródicos —catódicos y anódicos— propios del fenómeno corrosivo.

---

[1] CARMELO SÁEZ PALACIOS. Tesis doctoral en Química industrial. Univ. Complutense. 1966.
A. SOLER y F. LÓPEZ-MATEOS: *Ion*, XXVIII, 1-15 (1968).
A. VIAN, V. M. MUNICIO y F. LÓPEZ-MATEOS: Pat. Esp. 345.622 (1968).
F. LÓPEZ-MATEOS: *Ion*, XXX, 343, 65 y 139 (1970).

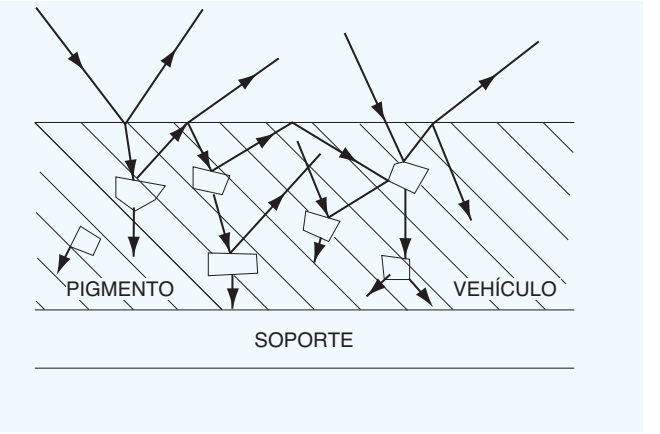


Figura 17.7 Curso de la luz incidente sobre una capa de pintura.

17.5.1.4 Aditivos

Los aditivos representa poco en peso, en la composición de las pinturas, pero afectan apreciablemente a sus propiedades.

Hay aditivos secativos, a los que ya se ha hecho referencia. Otros son *humectantes* y ayudan al buen mojado del pigmento por el vehículo, al tiempo que facilitan y mantienen la dispersión. Se emplean como humectante la lecitina de soja, el aceite de ricino hidrogenado, los ácidos grasos, los estearatos de aluminio y de calcio, el alcoholato de aluminio y los aceites de silicona.

Los *agentes de cuerpo* aumentan la consistencia, por efecto tixotrópico, de modo que al cesar la agitación propia del brocheado, la capa extendida pierde fluidez, se estabiliza sobre el paramento en que se ha aplicado y no se "descuelga". Son agentes de este tipo la sílice en grano muy fino y algunos silicatos (montmorillonita), entre otros.

17.5.2 Fabricación y aplicación de las pinturas

La fabricación consiste, fundamentalmente, en practicar la buena mezcla de los ingredientes. La dificultad está, en general, en la correcta formulación de las proporciones de éstos, más que en la ejecución de las operaciones.

En cuanto a la ejecución, primero se prepara "la pasta", que es la mezcla básica, sin el diluyente. El mezclado se realiza en amasadoras, de tipo planetario, por lo general. La pasta obtenida se refina en molinos de tres cilindros, de bolas, o "coloidales". Por último, se incorpora el diluyente y se tamiza la pintura filtrándola en filtros prensa o ultracentrífugas, con lo que se eliminan las impurezas sólidas o grumos que a pesar del refino pudiera contener el producto final.

La fabricación de barnices es igual, sólo que se prescinde del refino. La primera fase —mezcla— se realiza a veces en caliente; por ejemplo, la resina copal de Kauri se funde en calderas, a 300°C, para que pueda disolverse en los ácidos grasos. Hecha la disolución, se añaden secativos después de enfriar a unos 150°C. Por último, a menos temperatura se incorporan los disolventes, se tamiza el barniz y se envasa.

Respecto a la aplicación de las pinturas, el caso industrialmente más destacable es el de la protección anticorrosiva de las estructuras y maquinaria. En estos casos, antes de dar la pintura hay que eliminar el óxido ("calamina") y la suciedad de la superficie, mediante el *decapado*. Este puede hacerse mecánico con cepillos o escariadores, o con chorro de arena. Se emplean también el soplete y medios químicos (SO_4H_2 diluido).

La capa de calamina no es protectora *per se*, porque se agrieta fácilmente y con la humedad se forma una pila en la que el óxido hace de cátodo y el acero de ánodo, que se corroe rápidamente.

La superficie decapada no se pinta directamente, pues la mayor parte de las pinturas son porosas o no es buena su adherencia al metal. Por eso se aplican primero una o dos manos de *pintura de imprimación* (vehículo graso y pigmentos anticorrosivos) y cuando éstas han secado se dan las capas de *acabado*, generalmente dos, para proteger la capa primaria y obtener el tono de color deseado.

17.5.3 Las pinturas protectoras contra la corrosión

Hay que recordar que la corrosión metálica es consecuencia de un fenómeno electroquímico que se inicia en la superficie metálica por la acción del agua, el oxígeno y otras sustancias. Es lógico que si la superficie del metal se cubre con pintura, y esta no es permeable a los agresivos, se evitará la corrosión. Por tanto, la efectividad de una pintura anticorrosiva vendrá determinada por:

- Una adherencia suficiente de la película al soporte
- Mínima permeabilidad de la película protectora
- Máxima resistencia de la película a los agentes químicos y a la abrasión
- Existencia de una gran resistencia eléctrica en el circuito electroquímico, que imposibilite el fenómeno.

Avanzando un poco más en el análisis del fenómeno corrosivo, cabe hacer notar que la *adherencia específica* de la película al soporte ha de depender de la atracción electrostática que puede originarse en el contacto entre una y otro, entrando en juego la polaridad de las moléculas de la pintura y la reacción de superfice entre película y metal. Por otra parte, estas interacciones estarán reforzadas por la mayor o menor rugosidad del soporte, por eso es preciso cambiar su naturaleza cuando no tienen aptitud suficiente. Es el caso de la anodización con que se suele preparar la superficie del aluminio, o la pasivación de la del hierro.

En cuanto a la *resistencia electrolítica*, se ha establecido que la protección que se obtiene con una película es *nula* cuando el logaritmo de la resistencia específica que la superficie ofrece al circuito —sumergida esa superficie en el agente corrosivo— es inferior a 8 ohmios/cm^2. La figura 17.8 resume los datos experimentales que justifi-

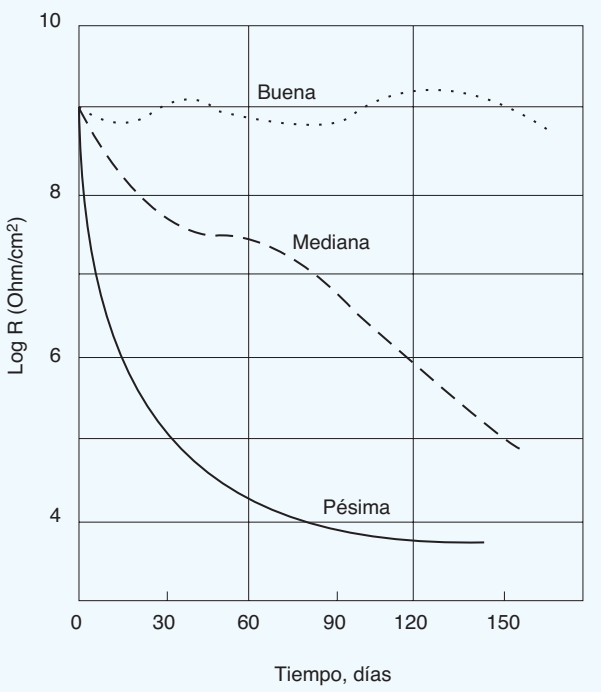


Figura 17.8 Logaritmo de la resistencia electrolítica específica en función del tiempo de inmersión.

can el criterio expuesto. Se trata en este caso de probetas de acero. En abscisas, los tiempos de inmersión.

La figura 17.9 expone cómo influye, en la permeabilidad, el espesor crítico de la película de pintura, para distintas clases de éstas, con lo que resultan ordenadas por sus permeabilidades críticas al vapor de agua. Obsérvese la desventaja de los productos a base de aceites.

En la figura 17.10 se representa de forma explícita cómo se comportan los diferentes tipos de pintura frente a las condiciones tipo —rural, industrial y marina—, con distintos espesores.

Desde el punto de vista práctico, lo expuesto se reduce a unas reglas, como son:

1. En USA se considera que una pintura alcanza el "valor crítico" si cumple el plan 5/3/5, es decir, que películas de 5 milésimas de pulgada de espesor, aplicadas en 3 capas sucesivas, garantizan 5 años de protección.
2. La *American Society for Testing Materials*, en su especificación ASMT-D.610 define como parámetro de referencia de calidad al espesor mínimo de película capaz de proteger a una superfice durante 10 años (a lo que hace referencia la Fig. 17.10). Se puede observar que el orden de calidad en esta figura viene a concordar con el de permeabilidad al vapor de agua, representado en la figura anterior.

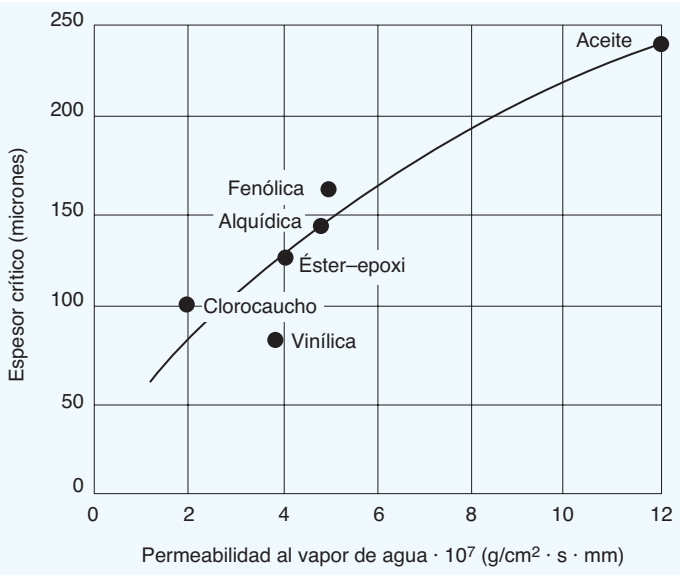


Figura 17.9 Influencia del espesor crítico de la película de pintura en la permeabilidad de distintas clases de pinturas.

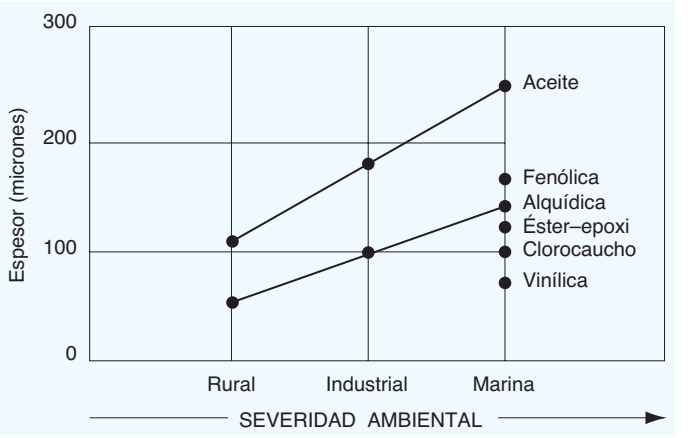


Figura 17.10 Comportamiento de diferentes tipos de pinturas en distintas condiciones.

3. Hay que tener en cuenta que el grado de protección real de una pintura depende de la forma en que se aplique: a brocha, por pulverización —con o sin aire—, por rociado, por inmersión, etc.

Las tres tablas siguientes permiten un acercamiento a la elección del tipo de pintura más adecuado frente a diferentes solicitaciones químicas.

Tabla 17.3 Resistencia química de las pinturas de protección.

Tipos genéricos	Ácidos minerales			Ácidos oxidantes			Álcalis		Agua dulce y salada	Sales	Temperatura máxima de servicio, °C
	10%	30%	Conc.	10%	30%	Conc.	20%	Conc.			
Alcídica	2	1	1	1	1	1	1	1	2	4	90
Vinil-alcídica (1:1)	4	3	1	1	1	1	3	1	5	3	80
Alcídica-silicona	3	1	1	1	1	1	3	2	3	4	225
Fenólica	3	2	1	3	2	1	1	1	5	5	175
Éster de epoxi	3	2	1	2	1	1	5	5	4	5	150
Epoxi-amina	5	4	3	3	1	1	5	5	3	5	200
Epoxi-poliamida	2	2	1	2	1	1	4	3	5	5	200
Epoxi-fenólica	5	5	4	5	4	1	5	5	5	5	200
Poliuretano	3	2	1	3	2	1	4	2	5	5	150
Vinílica	5	5	3	5	4	3	5	5	5	5	65
Clorocaucho	5	5	5	5	5	2	5	5	5	5	80
Acrílica	3	2	1	2	1	1	3	2	5	4	80
Neopreno	5	3	3	2	1	1	3	2	5	4	90
Hypalón	5	5	3	3	3	2	5	3	5	5	125

Tabla 17.4 Resistencia de los disolventes de las pinturas de protección.

Tipos genéricos	Alcohol	Gasolina	Hidrocarburos		Ésteres	Cetonas	Disolventes clorados
			Aromáticos	Alifáticos			
Alcídica	2	3	3	3	1	1	1
Vinil-alcídica (1:1)	3	3	1	3	1	1	1
Alcídica-silicona	3	5	3	5	1	1	1
Fenólica	5	5	5	5	2	2	2
Éster de epoxi	2	5	3	4	2	2	2
Epoxi-amina	3	5	5	5	4	4	3
Epoxi-poliamida	4	5	5	5	4	4	3
Epoxi-fenólica	5	5	5	5	5	5	5
Poliuretano	4	3	3	5	2	2	2
Vinílica	2	3	1	3	1	1	1
Clorocaucho	5	3	1	3	1	1	1
Acrílica	1	3	1	2	1	1	1
Neopreno	5	3	2	3	1	1	1
Hypalón	5	3	2	3	1	1	1

Tabla 17.5 Resistencia a los ácidos orgánicos, alimentos y bebidas, de los diversos géneros de pinturas.

Tipos genéricos	Ácidos orgánicos				Bebidas y alimentos
	Acético, fórmico, etc.			Oleico, esteárico etc.	
	10%	30%	Conc.		
Alcídica	1	1	1	2	3
Vinil-alcídica (1:1)	2	2	1	5	–
Alcídica-silicona	1	1	1	3	3
Fenólica	-3	2	1	5	5
Éster de epoxi	2	1	1	5	4
Epoxi-amina	2	2	1	3	5
Epoxi-poliamida	2	2	1	3	5
Epoxi-fenólica	5	5	4	5	5
Poliuretano	3	1	1	3	–
Vinílica	5	1	1	5	–
Clorocaucho	3	1	1	2	–
Acrílica	1	1	1	2	4
Neopreno	3	2	2	3	–
Hypalón	3	2	2	3	–

17.5.4 La industria española de pinturas

En 1990 se consumieron en España una 760 000 t de pinturas, con la siguiente distribución[1]:

Construcción		600 000 t
Plásticas	400 000 t	
De temple	100 000 t	
Esmaltes	100 000 t	
Repintado de vehículos		18 000 t
Fabricación de vehículos		30 000 t
Fabricación de electrodomésticos		5 000 t
Fabricación de muebles		60 000 t
Fabricación de envases metálicos		8 000 t
Sector naval		4 000 t
Pinturas en polvo		10 000 t
Señalización vial		5 000 t
Otros sectores		20 000 t

El consumo *per capita* en España resulta, pues, de unos 19 kg/año, en línea con los consumos medios de Europa. Importamos anualmente unas 20 000 t de pinturas y análogos, y exportamos 10 000 t. La fabricación corre a cargo de unas 450 empresas que emplean a 10 000 personas; un 45% de éstas empresas cubren el 75% de esa actividad (producción y empleo). La productividad es de unas 75 t/empleado y año, superior a la media europea (60 t/e · a).

[1] Datos de GARCIA CASTAN: Conferencia en el III Encuentro de AETEPA, 22 marzo, 1992.-Revista *Pinturas y Acabados*, 17-22, (1992).

EJERCICIOS

1. Esquematícese el aprovechamiento integral de la miera.
2. ¿En qué casos puede no ser precisa la coagualción, en el beneficio del caucho?
3. Se ha comprobado que la adición óptima de azufre a un caucho natural de grado de polimerización medio de 1500 es del 0,5%. Calcúlese el número de anclajes por los que queda ligada cada molécula a las demás, suponiendo una distribución homogénea, y qué porcentaje de dobles enlaces han quedado saturados.
4. Interprétese el término "cauchos fríos" e indíquese el porqué y el cómo de su obtención.
5. ¿Por qué se copolimeriza el isobutileno con algo de isopreno en la obtención del caucho butilo?
6. ¿Por qué hasta hace relativamente pocos años no se han conseguido poliisoprenos industriales?
7. ¿Qué factores determinan la "cristalinidad" en un caucho?
8. Indíquense qué productos derivados, directa o indirectamente, del árbol tienen aplicación en la industria de pinturas y por qué concepto.
9. Razónese por qué la protección anticorrosiva se practica con varias capas de pintura y explíquese la función de cada una y la del conjunto.
10. Defínase el poder cubriente de una pintura, cómo puede expresarse en cifras y cómo se determinaría experimentalmente.
11. ¿Por qué se emplean, en mezcla, pigmentos que no tienen poder cubriente?
12. ¿Qué tipo de pintura eligiría para proteger un depósito en el que se va a tener almacenado CCl_4? ¿Valdría el mismo recubrimiento para benceno?

BIBLIOGRAFÍA

M. TOMEO: *Temas forestales*. Zaragoza, 1943.
L. A. GOLDBLATT: *Crops in Peace and War* (Chemicals we get from Turpentine). The Yearbook of Agriculture. U.S. Dep. of Agriculture, Washington, Superintendent of Doc. 1950-51.
R. W. LAWRENCE: *Crops in Peace and War* (The Industrial Utilization of Rosin). The Yearbook of Agriculture. U.S. Dep. of Agriculture, Washington, Superintendent of Doc. 1950-51
LEWIS, SQUIRES, BROUGHTON: *Colloidal an Amorphous materials*. McMillan Co. Nueva York, 1954.
WITHBY: Synthetic Rubber, John Wiley and Sons, Inc. Nueva York, 1954.
J. MATIELLO: *Protective and Decorative Coatings*, John Wiley and Sons, Inc. Nueva York, 1941 y s.s.
T. C. PATTON: *Paint Flow and Pigment Dispersion*. John Wiley and Sons, Inc. Nueva York, 1964
L. YZU MUÑOZ: *"De las pinturas al aceite a los modernos revestimientos orgánicos en la protección de estructuras de acero"*. Publicación del I Congreso Nacional de Corrosión y Protección, 1974.
R. R. MYERS y J. S. LONG: *Treatise on Coatings*. 7 tomos. Marcel Deker Inc. New York, 1985.
DEAN H. PARKER: *Tecnología de los Recubrimientos de Superficie*. Edic. Urmo. Bilbao, 1980.
G. CHAMPERTIER y H. RABATE: *Chemie des Peintures, Vernis et Pigments*.
K. J. SAUNDERS: *Organic Polymer Chemistry*. Chapman and Hall, Londres, 1988.
J. ALEMAN VEGA: *Ingeniería de la Producción y Transformación de Polímeros*. Instituto de Plásticos y Caucho. (C.S.I.C.) 1975.
R. B. SEYMOUR y C. E. CARRAHER: *Química de los polímeros*. Editorial Reverté, Barcelona, 1995.

18

LA BIOSFERA IV: EL ÁRBOL MUERTO COMO FUENTE DE MATERIAS PRIMAS

Prof. Dra. MARIA DEL CARMEN CARTAGENA

18.1 Introducción

18.2 Constitución de la madera

18.3 Aprovechamiento industrial de la madera. Generalidades

18.4 La madera como fuente de celulosa

18.5 Aprovechamiento de la celulosa por vía química

18.6 Hidrólisis de la madera

18.7 Destilación seca de la madera y otros residuos celulósicos

18.8 Otros aspectos químico-industriales de la madera

Ejercicios

Bibliografía

18.1 INTRODUCCIÓN

El árbol, una vez cortado, proporciona la madera que se aplica en las industrias de la construcción, embalajes y objetos varios. Pero también es base de industrias de transformación física o química (papeles, cartones, fibras artificiales, plásticos, pólvora, azúcares, etc.) y de extracción (taninos).

En este capítulo se estudiarán los constituyentes del árbol, y se expondrán el porqué y el cómo de sus transformaciones industriales. La analogía existente entre ciertos residuos vegetales (ramas, pajas, serrín, etc.) y la madera propiamente dicha justifica que se traten estas materias primas por extensión.

18.2 CONSTITUCIÓN DE LA MADERA

Todos los vegetales y especialmente los leñosos están constituidos por los siguientes componentes mayoritarios: C (49-50%) H (6%), O (44-45%) y N (0,1-1%). También contienen pequeñas cantidades de Ca, K y Mg.

Los elementos C, H y O se combinan entre sí para formar los componentes orgánicos de la madera: celulosa, hemicelulosa y lignina, así como pectinas. Cada uno de estos compuestos presentan distintas estructuras químicas, pues éstas dependen de muchos factores, incluso de la técnica utilizada para su separación. Los porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina son aproximadamente: *celulosa*, 40-45% (prácticamente igual para las maderas duras y blandas); *lignina*, 25-35% en maderas blandas y 17-25% en maderas duras, y *hemicelulosas*, 20% en maderas blandas y 15-35% en duras.

La madera contiene también una serie de compuestos llamados globalmente extractos, de variada composición química, como son: gomas, aceites, resinas, azúcares, grasas, alcaloides y taninos, que se pueden extraer de la madera con agua fría o caliente o disolventes orgánicos como alcohol, benceno, acetona o éter. La proporción de estas sustancias está comprendida entre el 1 y el 10%, aunque algunas especies tropicales pueden contener hasta un 20% de los mismos. Los componentes inorgánicos no son solubles en los disolventes mencionados, pero a veces se incluyen entre los extractos.

La composición química de algunas especies vegetales se recoge en la tabla 18.1.

El conjunto de todos los hidratos de carbono (celulosa, hemicelulosa y pectina) se denomina *holocelulosa*.

La celulosa es el principal constituyente de la pared celular de todas las plantas superiores y el componente mayoritario de todas las fibras de madera (40-45%). Está constituida por moléculas de β-D-glucosa en forma de piranosa, unidas entre sí por enlaces 1 → 4 glicosídicos con formación de restos de celobiosa.

La configuración β da lugar a una rotación de 180° en las unidades alternas de glucosa lo que produce una estructura rígida y recta que favorece la organización de las microfibrillas individuales dentro de un haz, unidas por enlaces de H, produciendo como consecuencia una estructura fibrosa, insoluble en H_2O y soluble en ácidos y bases fuertes y disoluciones de sales concentradas.

El grado de polimerización o número de monómeros de glucosa por cadena de celulosa es muy variado, aunque en la celulosa nativa está comprendido entre 8000 y 10 000; en la celulosa regenerada es 1000 y en el algodón 15 000.

Tabla 18.1 Composición de varias especies vegetales (% de materia seca).

Especie vegetal	Lignina	Holocelulosa	Cenizas
Encina	19,56	73,77	1,08
Haya	24,31	78,79	0,56
Árbol de caucho	19,76	78,44	0,46
Alcornoque	20,01	73,99	0,77
Castaño	19,06	74,08	0,18
Eucalipto alba	27,82	82,20	0,37
Acacia negra	19,77	73,86	0,50
Álamo blanco	19,76	83,08	0,34
Pino silvestre	25,68	67,25	0,32
Pino piñonero	28,85	67,59	0,36
Pino canario	28,39	68,72	0,46
Algodón	------	91,5	0,3
Lino	13,27	75,65	5,06
Paja de trigo	18,42	73,36	7,94
Esparto	18,01	75,95	2,30

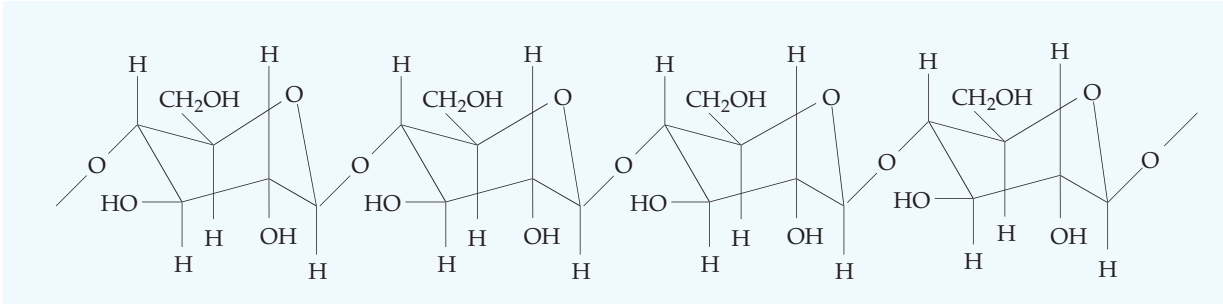
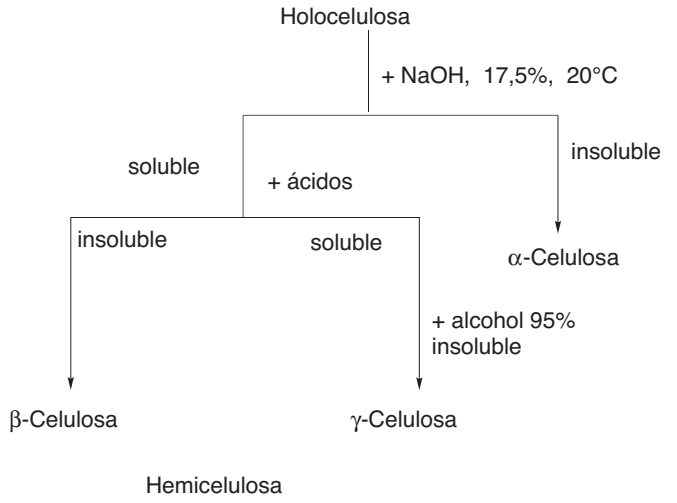


Figura 18.1 Estructura de la celulosa.

En la figura 18.1 se representa la estructura de una porción de la cadena de celulosa. La presencia de los tres grupos hidroxilo en cada residuo de la cadena la hace muy higroscópica.

La hemicelulosa se encuentra en la pared celular asociada con la celulosa. Está formada por pentosas y hexosas distintas de la glucosa (manosa, xilosa, glucosa, galactosa y arabinosa), unidas entre sí con un grado de polimerización de 100 a 200. La estructura química y la composición varían según la especie. Así, casi todas las hemicelulosas son insolubles en H_2O, pero pueden disolverse en álcalis fuertes y son fácilmente hidrolizadas por ácidos. Su estructura amorfa y su bajo peso molecular le confieren una mayor solubilidad y susceptibilidad a la hidrólisis que la celulosa.

La fracción celulósica —celulosa y hemicelulosa— de la madera se puede separar en sus componentes en función de sus solubilidades en NaOH al 17,5%, según su grado de polimerización. El esquema de separación es el siguiente:



Las pectinas o sustancias pécticas son también hidratos de carbono. Forman las paredes de las células hijas jóvenes, producidas por el cámbium, pero su contenido disminuye en los árboles viejos.

La lignina es el tercer componente en orden de importancia de la pared celular (20-30%). Su misión es cementar las fibras de madera, proporcionar rigidez a las mismas y actuar como barrera contra la degradación enzimática de la pared celular.

La lignina diferencia a la madera de otros materiales celulósicos. En la madera se encuentra asociada siempre a la celulosa. No ocurre lo mismo en otros materiales celulósicos, en los que la celulosa se puede encontrar prácticamente pura como, por ejemplo, en el algodón.

La lignina es un polímero aromático tridimensional en el cual se repiten unidades de fenilpropano con diferentes tipos de uniones (éter o $C—C$) entre los monómeros. Esto da lugar a una compleja estructura que solamente puede ser definida por la frecuencia con que aparecen determinadas uniones. Es difícil separar la lignina de la madera que, además, se altera con el método de extracción. El peso molecular del producto separado puede variar entre 1000 y 20 000.

> Debido al alto contenido de estos compuestos aromáticos fenólicos, las ligninas presentan color oscuro y son fácilmente oxidadas. Son relativamente estables en medios ácidos minerales acuosos, pero son solubles en bases acuosas y bisulfito caliente.

Las ligninas se pueden clasificar de la siguiente manera: guayacil-ligninas, guayacil-siringil-ligninas, 4-hidroxifenil-guayacil-siringil-ligninas y 4-hidroxifenil-guayacil-ligninas, según las moléculas básicas que aparecen en su estructura (Fig. 18.2).

La lignificación supone numerosas reacciones de acoplamiento que dan lugar a estructuras muy ramificadas. En la figura 18.3 se representa la protolignina de coníferas y gimnospermas. Cabe destacar la analogía de estructura con la de los carbones, a los que han dado lugar (Cap. 14).

Todos los componentes de la madera citados forman parte de la pared celular cuyas unidades estructurales más pequeñas son las microfibrillas (cilíndricas y con un diámetro de 10 a 30 μm). Estas microfibrillas están formadas por un haz de cadenas

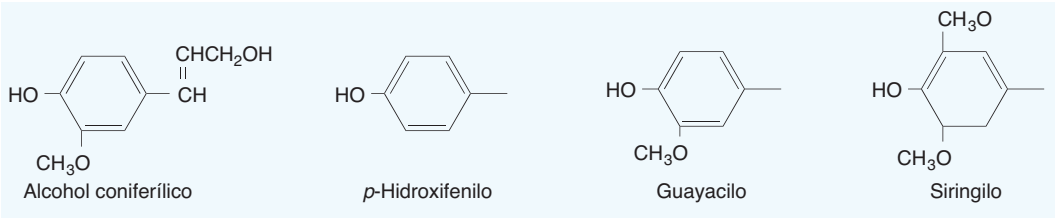


Figura 18.2 Moléculas básicas de la lignina.

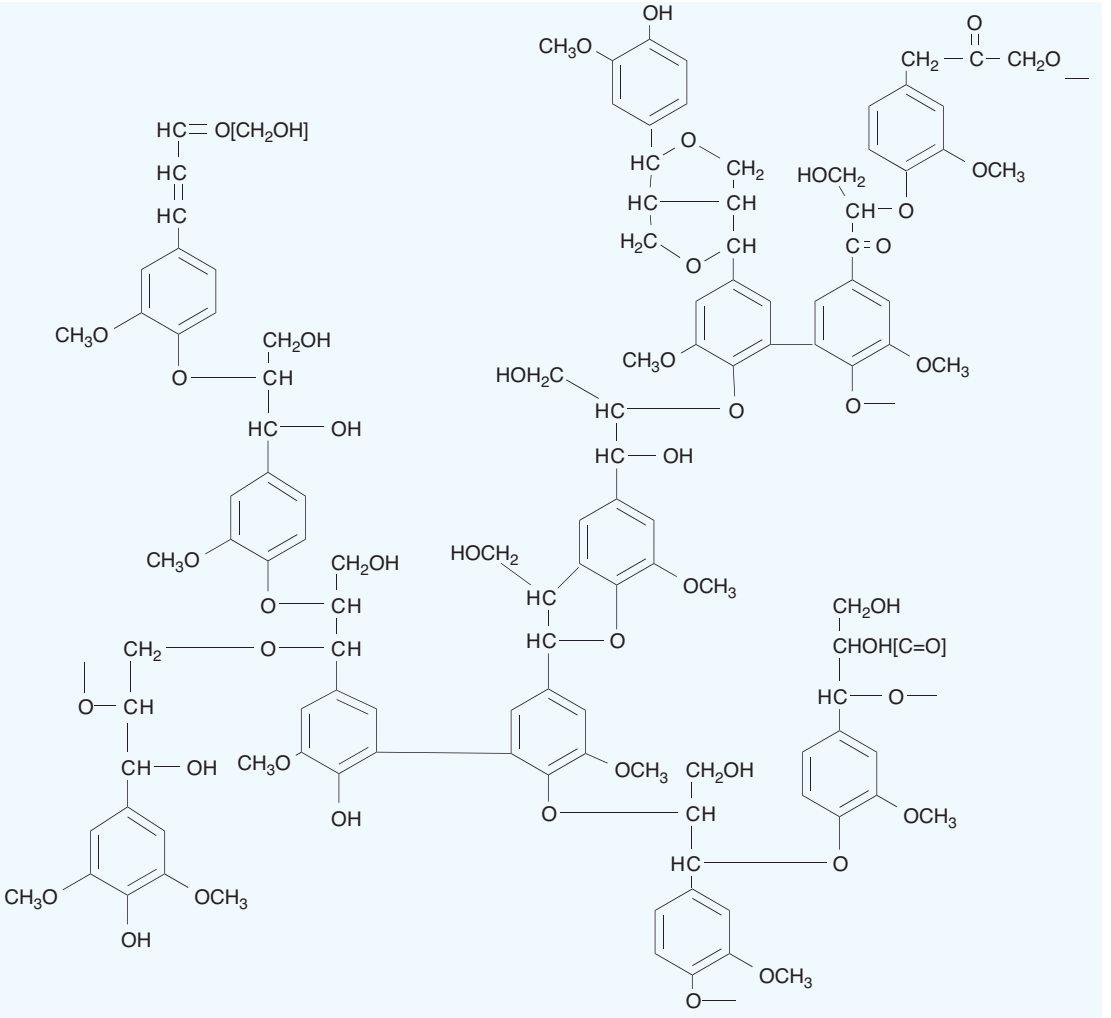


Figura 18.3 Estructura de la protolignina (ADLER).

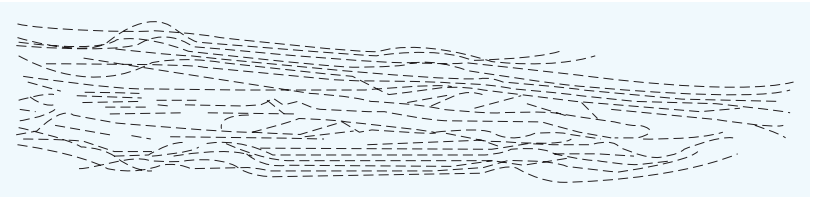


Figura 18.4 Estructura cristalina de la pared celular.

de celulosa, ordenadas longitudinalmente con respecto al eje de la microfibrilla, pero dispuestas paralelamente una a otras solamente en determinadas porciones. En estas porciones, denominadas *regiones cristalinas* o *cristalitas*, las moléculas están fuertemente conectadas entre sí por puentes de hidrógeno (Fig. 18.4). El *grado de cristalinidad* (proporción relativa de regiones cristalinas y amorfas) es variable, y oscila alrededor de 2/3 del total.

Entre las microfibrillas, en las que la celulosa constituye el armazón o esqueleto, hay intersticios ocupados parcial o totalmente por materiales no celulósicos —hemicelulosas, ligninas, sustancias pécticas— o materiales de incrustación. La lignina puede estar asociada con la fase amorfa de la celulosa, la cual es a veces reemplazada por hemicelulosa.

Las microfibrillas tienen distintas orientaciones en las diferentes capas, y su contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina es variable.

La corteza puede representar, dependiendo de las especies, del 10 al 15% de la masa del árbol. Las fibras de la corteza son similares a las de la madera y contienen celulosa, hemicelulosa y lignina pero a concentraciones mucho más bajas. La corteza contiene además suberinas y ácidos fenólicos de alto peso molecular, ausentes en la madera, y extractos; su contenido en celulosa es < 20-30%.

Las suberinas son cadenas largas (16 a 22 átomos de carbono) de ésteres de ácidos Ω-hidroxi monobásicos. El contenido en suberina varía del 2 al 8% en la corteza del pino, abeto, álamo y roble, y es mucho más abundante en el abedul (20-40%) y corcho de roble (35-40%).

Los ácidos fenólicos son fácilmente extraídos de la corteza por álcali y pueden representar hasta el 50% en peso en la corteza de coníferas.

18.3 APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL DE LA MADERA. GENERALIDADES

Prescindiendo de las aplicaciones para construcción[1], el mayor interés industrial de la madera radica en la celulosa que contiene. La celulosa puede utilizarse de tres formas distintas:

a) *Por su estructura fibrosa*, aglomerándola (afieltrándola) para formar láminas (papel, cartón, etc.).

[1] Estas aplicaciones no tienen más relación con la química que la utilización de ciertas sustancias como protectores exteriores (pinturas y barnices) o interiores (plaguicidas y fungicidas) de la madera. Vistos los primeros con anterioridad, se estudian brevemente los segundos al final de este capítulo.

b) *Por su naturaleza química*, aprovechando la reactividad de los grupos funcionales de su macromolécula para dar directamente productos de interés industrial (caso de los éteres celulósicos y la nitrocelulosa) o como paso intermedio para otras tansformaciones (caso de las fibras artificiales, plásticos, etc.).

c) *Por los productos de su degradación hidrolítica*; constituidos por azúcares de distintos tipos, aprovechables como tales, o susceptibles de transformación en alcoholes, ácidos, etc.

Cualquiera de los tres tipos de aplicaciones implica la separación de la celulosa y la lignina, lo que se consigue por solubilización de una de las dos.

Las industrias de los tipos *a*) y *b*), al aprovechar la celulosa como fibra o macromolécula, precisan de la solubilización de la lignina, aunque el grado de exigencia en esta operación es vario. Así, mientras la fabricación de cartones sólo necesita fibras sueltas, sin importar la coloración que proporciona la lignina (lo que hace que baste con romper las uniones lignina-celulosa), la de papeles precisa de una eliminación casi total por razón de la obligada blancura de sus productos. Los aprovechamientos químicos necesitan celulosa totalmente pura (noble).

La estrecha relación existente entre todos los procesos de obtención de pastas[1] o pulpa de celulosa de mayor o menor grado de pureza, justifica su estudio conjunto en este capítulo.

El aprovechamiento *c*), por el contrario, supone la disolución de la celulosa por el proceso de hidrólisis, por lo que en este caso es la lignina el residuo insoluble.

Aún existe otra aplicación directa *de la madera*, que es su *pirogenación* o *destilación seca*. Esta operación, que tuvo su importancia en tiempos pasados, está hoy práctica y precariamente restringida a los residuos forestales o de carpintería, tales como ramas, astillas, serrín, etc.

18.4 LA MADERA COMO FUENTE DE CELULOSA

18.4.1 Pastas celulósicas

La obtención de pastas de papel o de celulosa se lleva a cabo por solubilización de la lignina y separación de la fibra. Sin embargo, no se ha encontrado un disolvente tan selectivo que no ataque (disuelva parcialmente) a la celulosa, por lo que si se pretende obtener celulosas muy puras tiene que ser a costa de perder una buena parte de la materia celulósica, arrastrada a la disolución por el reactivo disolvente de la lignina.

En la actualidad, la materia prima empleada es la *madera*, obtenida principalmente de especies de *coníferas* y *frondosas* (especialmente *Eucalyptus*). No obstante se pueden utilizar residuos lignocelulósicos (paja, maíz, sarmientos de vid), aunque la calidad de la pasta obtenida es menor.

> La producción de pasta de papel requiere grandes cantidades de agua (40 000 a 400 000 litros por tonelada de papel) de buena calidad, lo que supone una descarga de agua residual capaz de causar problemas medioambientales.

[1] El término "pasta", eminentemente papelero, designa el material fibroso que se obtiene al final de los procesos de solubilización de la lignina.

El proceso de pulpeo u obtención de una suspensión de fibra en agua, consta de varias fases:

a) *Preparación de la materia prima*: son operaciones tales como el lavado de troncos, corte, descortezado y astillado que tienen por objeto facilitar el tratamiento posterior.
b) *Obtención de la pasta*: se realiza de diversas formas, según la calidad que se desee obtener; se obtienen pastas mecánicas, químicas y químico-mecánicas.
c) *Lavado*: se realiza para eliminar las sustancias disueltas que acompañan a la pasta.
d) *Depuración y acondicionamiento*: con objeto de dejar las fibras sin sustancias extrañas y con un tamaño y espesor adecuado para los procesos posteriores.
e) *Blanqueo*: consiste en eliminar los componentes coloreados y la lignina de la pasta.

Por su interés industrial, se estudian con detalle los procesos de obtención de pastas, los procesos de acondicionamiento y los métodos de blanqueo.

18.4.2 Pastas mecánicas

El tratamiento mecánico tiene como finalidad la disgregación y separación física de las fibras.

El desbaste de los troncos, previamente descortezados, se logra bien por el efecto abrasivo de una gran piedra cilíndrica o "muela", que gira a elevada velocidad (Fig. 18.5a) o mediante un refinador formado por dos discos de un metro de diámetro, uno de los cuales está fijo (Fig. 18.5b).

El grado de desfibrado puede regularse en función de la velocidad de giro y del tipo de superficie, así como de la presión de la madera contra el desfibrador. Durante el desfibrado se añade agua para suavizar el frotamiento y arrastrar las fibras separadas; después se incorpora mayor cantidad de agua para formar una pulpa fácilmente manejable.

Las pastas así obtenidas tienen una coloración muy intensa. Para atenuarla, se blanquean con reactivos químicos de tipo oxidante, generalmente agua de cloro. Esta operación (se estudia en un apartado especial) deja pastas bastante claras, aptas para la laminación de papel prensa o cartones, que son sus aplicaciones más corrientes.

El empleo de madera de frondosas en los tratamientos mecánicos proporciona directamente pastas relativamente blancas, pero poco resistentes.

Los papeles obtenidos con estas pastas tienen el gran inconveniente de que acentúan su tono amarillento con el paso del tiempo. Sin embargo, la blancura y resistencia pueden aumentarse mezclándolos con fibras procedentes de pulpeo químico. Los cartones, por el contrario, deben a la presencia de las impurezas buena parte de su resistencia mecánica.

La fabricación de pastas mecánicas ofrece la ventaja de no consumir vapor, pues no es preciso calentar. Además proporciona elevados rendimientos (90-95%).

En la actualidad se utiliza fundamentalmente una variación de este proceso: el *pulpeo termomecánico*, en el que las astillas son previamente saturadas de vapor a 130°C a baja presión (menos de 3 atm) y con un contenido en agua controlado (60-75%).

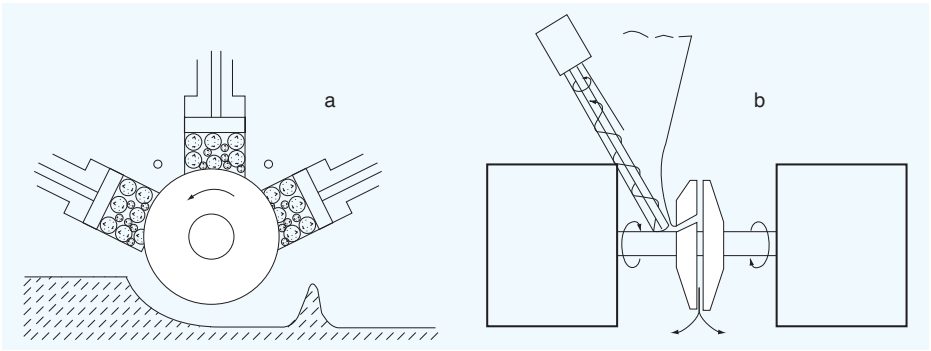


Figura 18.5 Tratamiento mecánico de la madera.

Este método presenta la ventaja de que se pueden utilizar gran variedad de maderas y residuos; además se obtiene un alto rendimiento (90-95%).

18.4.3 Pastas químicas

En el pulpeo químico la deslignificación corre a cargo de agentes químicos, ácidos o básicos, en digestores, a altas presiones y temperaturas: *cocción*.

Las ligninas y hemicelulosa se pierden, por lo que los rendimientos no pasan del 40 al 60%. En cambio, las fibras se blanquean mejor y son más resistentes y de mayor calidad. Los métodos químicos se dividen en *ácidos o alcalinos*, según el pH del reactivo. Los primeros son más enérgicos, la separación de la celulosa es mejor y se puede aplicar para fines químicos y para obtener papeles de buena calidad. Tienen el inconveniente de que no pueden emplearse con maderas resinosas, pues a pH bajos, los fenoles y ácidos de las resinas se condensan con la lignina formando complejos insolubles y coloreados que manchan la pasta. En los métodos alcalinos, por el contrario, esas sustancias se eliminan en las lejías residuales en forman de sales o fenolatos solubles.

Las variables de estos procesos son la *intensidad* del tratamiento (concentración, presión y temperatura de cocción) y el *tiempo* de duración del mismo. Ambas están ligadas entre sí, siendo la calidad de la fibra a obtener el factor determinante de la elección de las condiciones.

18.4.3.1 Pulpeo ácido

El método más generalizado es el "método al sulfito", que hoy ha sido relegado en parte por el proceso Kraft.

La lejía de cocción es una disolución de ácido sulfuroso (H_2SO_3) y bisulfito cálcico ($Ca(HSO_3)_2$), que se prepara disolviendo dióxido de azufre en H_2O y haciéndola reaccionar con $CaCO_3$:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$
$$2\,H_2SO_3 + CaCO_3 \dashrightarrow Ca\,(HSO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

La acción solubilizante se debe al SO_2 *utilizable*, que es tanto el que se encuentra en estado libre como combinando, pero entendiendo que éste se libera por sucesivos desplazamientos del equilibrio.

$$Ca(HSO_3)_2 \rightleftharpoons CaSO_3 + H_2O + SO_2$$

La lejía se prepara también por reacción del SO_2 con óxidos, hidróxidos o carbonatos de los metales correspondientes.

La absorción del gas se lleva a cabo por cualquiera de las técnicas de contacto sólido-gas. La más corriente consiste en torres cargadas de caliza –o dolomita– regadas con agua en contracorriente con el gas (se emplea para los bisulfitos de calcio o magnesio).

Las disoluciones empleadas para la digestión contienen un 1% de SO_2 combinado y un 4-6% libre. Para una tonelada de madera se necesitan aproximadamente de 125 a 140 kg de SO_2.

El SO_2 desorbido durante la cocción se recircula a la fase de absorción.

La cocción dura de 8 a 12 horas, a 110-145 °C y a una presión de 6 a 7 atm, produciéndose la fragmentación hidrolítica, la sulfonación de las ligninas, que en presencia de iones metálicos se transforman en lignosulfonatos y la producción de azúcar sulfónico y ácido aldónico.

Se obtiene, un papel de resistencia baja y la recuperación de lejías residuales es cara.

En principio se utilizó sólo el calcio como ion metálico en la lejía, pero la insolubilidad de su sulfato (que puede formarse por oxidación) y de su sulfito (que aparece por descomposición del bisulfito) ha hecho que en algunos casos se sustituya por *magnesio*, *sodio* o *amonio*, que al no precisar valores de pH tan bajos permiten el tratamiento de maderas resinosas.

La recuperación de las lejías es hoy día obligada. Su acidez, su elevada DBO (a causa de su contenido en azúcares procedentes de la hidrólisis de las celulosas), y el carácter tensoactivo de los lignosulfonatos, que forman espumas, hacen que no se puedan arrojar estos líquidos residuales a los ríos o mares, sin más. Más adelante se comentarán estos aspectos.

18.4.3.2 Pulpeo alcalino

Los dos métodos que existen de este tipo son: el método a la sosa y el método al sulfato o Kraft.

Método a la sosa

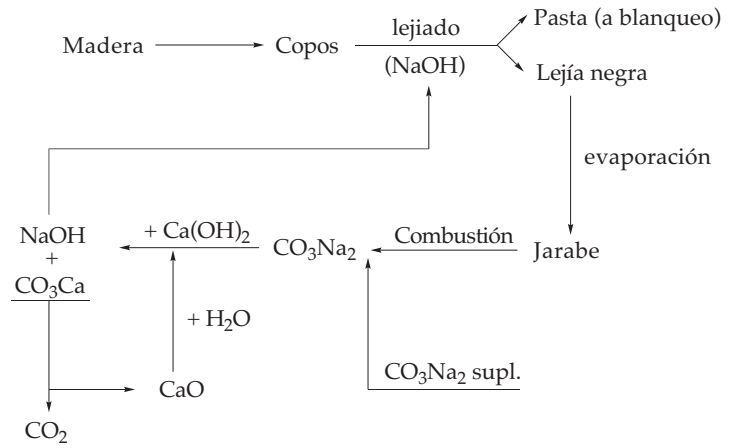
Es el más antiguo y el más simple de todos y está especialmente indicado para la madera de frondosas. Produce fibras cortas y fácilmente blanqueables, pero abundantes en pentosanas.

La lejía, es una disolución de sosa cáustica al 7 u 8% que, en autoclave a 170°C, disuelve la lignina (por formación de lignofenolatos sódicos) de la madera, y algo de celulosa (por hidrólisis), para dejar, además de la pasta, un líquido oscuro denominado "lejía negra", que contiene productos de degradación de lignina y celulosa, sales sódicas de ácidos orgánicos complejos, lignofenolatos y el exceso de sosa.

La recuperación de las lejías negras se limita a la fracción inorgánica; mezcladas con las aguas del primer lavado de la pasta, se someten a una evaporación previa en múltiples efectos, hasta una concentración del 50 al 60 % de sólidos. El líquido espeso (jarabe) se quema en un horno rotatorio, y el calor liberado en la combustión de la materia orgánica mantiene el régimen de combustión y produce el calor necesario para la evaporación previa.

La escoria que sale del horno contiene el sodio en estado de carbonato. Esta escoria se disuelve en agua y, tras adicionar carbonato sódico (producto más barato que la sosa) para compensar pérdidas (10 % aproximadamente), se caustifica la disolución, que queda así apta para una nueva cocción.

El esquema del proceso es:



Método al sulfato o Kraft

Es una modificación del método de la sosa aplicable a todos los tipos de madera. En la actualidad el 85% de la pasta de papel se obtiene por este método.

El agente químico de pulpeo es una mezcla de NaOH y Na_2S. Produce una pasta "Pasta Kraft" de gran resistencia, que da el nombre al proceso (Kraft en alemán significa "resistencia", que es una de las características del papel obtenido con las pastas al sulfato).

Se emplea como reactivo Na_2SO_4, más barato que el CO_3Na_2, para compensar el reactivo gastado. Esto es posible porque por reacción con el carbono presente en los productos del horno, el SO_4Na_2, se reduce a SNa_2, por lo que la disolución tras ser caustificada, contiene NaOH y Na_2S que son los reactivos solubilizantes de la lignina (Tabla 18.2).

Además, las lejías de esta composición actúan mejor que la sosa, pues constituyen una especie de disolución tampón en lo que a contenido de OH^- se refiere, ya que conforme se consumen los OH^- en el ataque de la madera se producen más al liberarse NaOH por la hidrólisis del sulfuro sódico:

$$Na_2S + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaOH + SH_2$$

Las condiciones del proceso son: 7-10 atm, 180°C y 0,5-2 horas, según la temperatura, la proporción de álcali y de sulfuro sódico.

Tabla 18.2 Composición del licor blanco usado para el pulpeo Kraft.

Componente	Función
Na OH	Agente de pulpeo primario
Na_2S	Acelerador, incrementa el rendimiento en celulosa y hemicelulosa, acción protectora
Na_2CO_3	Presencia accidental como consecuencia del sistema químico de recuperación
Na_2SO_4, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$	Trazas accidentales

La deslignificación es más rápida en este método que en el del sulfito, y se produce sólo una pequeña degradación de la celulosa. La hemicelulosa es retenida en gran parte, actuando como agente de enlace, lo que proporciona una gran resistencia de la fibra.

La capacidad de ataque de la lejía viene dada por el *álcali activo* y la *sulfidez*. El álcali activo o efectivo es siempre mayor que la concentración de NaOH inicial ya que, como se ha visto, se produce la hidrólisis del Na_2S.

La sulfidez viene dada por la relación de concentraciones (g/1)

$$\% \text{ Sulfidez} = \frac{[Na_2S]}{[Na_2S] + [NaOH]} \times 100$$

donde [NaOH] es álcali activo.

La velocidad de disolución de la lignina aumenta con la sulfidez de la lejía, según se representa en la figura 18.6. En esta figura se observa la dificultad que presenta eliminar la lignina por debajo del 3 %, aproximadamente; el valor óptimo está comprendido entre el 15 y el 35%.

Las velocidades más bajas dan lugar a un pulpeo incompleto, mientras que más altas implican una deslignificación muy lenta.

En la figura 18.7 se muestra el esquema de un digestor comercial (Kamyr) utilizado para obtener la pasta Kraft.

Los métodos alcalinos dan bajos rendimientos en pasta. Para mejorarlos se emplean aditivos que protegen las cadenas de celulosa durante el proceso evitando su degradación.

La antraquinona y sus derivados aumentan considerablemente el rendimiento en pasta. Sin embargo, su insolubilidad en medio alcalino condiciona su eficacia. La tetrahidroquinona, dispersada con tensoactivos en medio alcalino, es uno de los aditivos más utilizados.

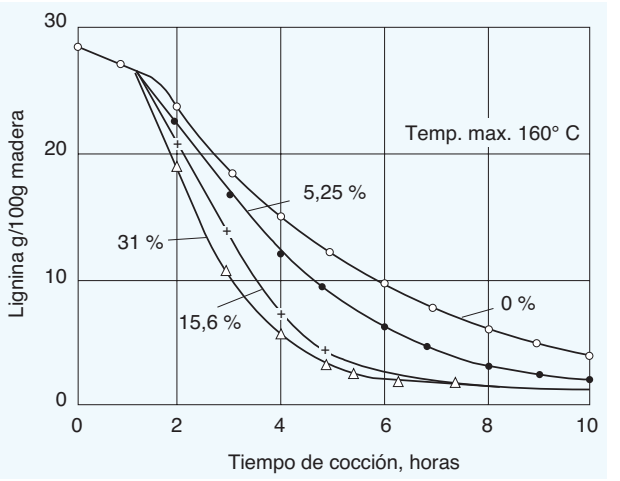


Figura 18.6 Disoluciones de lignina de la madera de abeto a 160°C. Álcali activo (NaOH + Na_2S) expresado como NaOH, 24,3% de la madera seca.

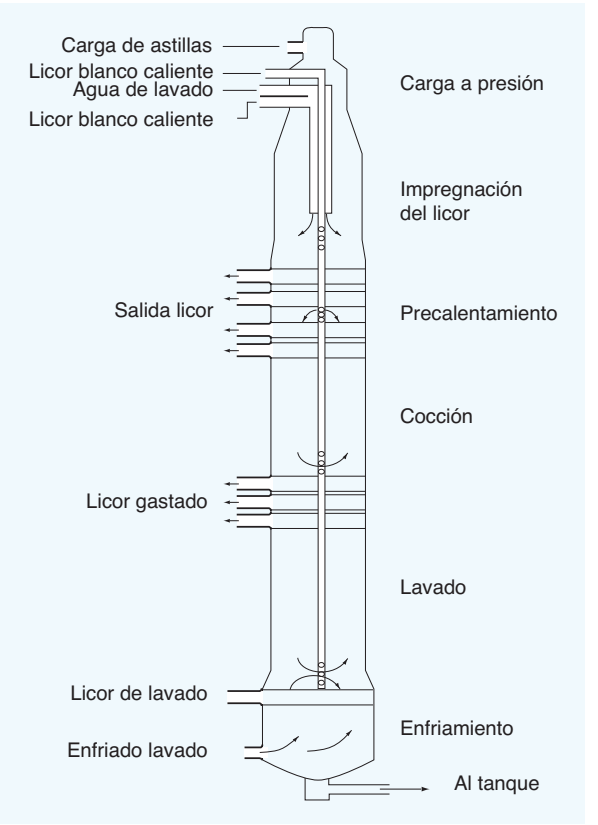
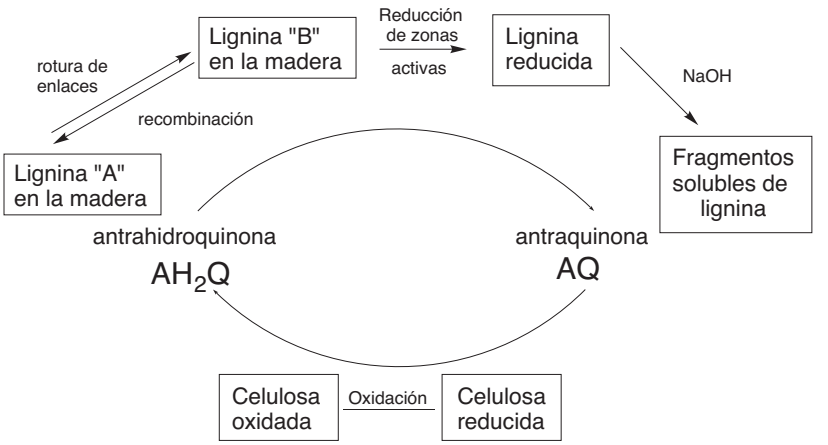


Figura 18.7 Esquema de un digestor de Kamyr.

El mecanismo redox por el que actúa la antraquinona es



Una notoria ventaja del método de Kraft es el método de tratamiento de sus lejías negras, que no sólo permite la recuperación de los productos químicos sino que, además, genera el vapor necesario para el proceso (Fig. 18.8).

En síntesis, los tratamientos de recuperación de las lejías se inician oxidando con aire el sulfuro y tiosulfato sódico, así como el metilmercaptano y dimetilsulfuro, lo que permite disminuir las pérdidas durante la evaporación y combustión posterior. Seguidamente se concentra la lejía, hasta un 65-70%, mediante evaporadores múltiples que permiten aprovechar el calor. Durante la concentración se agota el NaOH y aparece en su lugar $Na\ CO_3$ y $Na_2\ SO_4$. Al licor negro fuerte obtenido se le reponen las pérdidas de sulfato y sulfuro sódico ocurridas durante el proceso. Seguidamente se queman los compuestos orgánicos, y el calor generado se emplea en el proceso. Las sales inorgánicas se recuperan en forma de sulfuros en estado sólido. Es preciso mantener una atmósfera oxidante para eliminar de la fase gaseosa todos los gases reductores (CO, H_2, SH_2, CH_3SH, etc.) A continuación los sólidos recuperados en estado fundido se disuelven en agua con $CaCO_3$ y se obtiene lo que se llama "licor verde", del cual, y por caustificación del $Na_2\ CO_3$ con cal previa separación del $CaCO_3$ que queda, se llega a un nuevo licor blanco regenerado listo para su nueva reconversión del $Ca\ (OH)_2$.

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NaOH + Ca\ CO_3$$

18.4.4 Pastas químico-mecánicas

Son procesos intermedios que consisten en un doble tratamiento químico y mecánico.

La acción química solubiliza parcialmente la lignina y la hemicelulosa, facilitando la separación posterior de los haces de fibras. El tratamiento mecánico completa la separación de las fibras. Como reactivos químicos se suelen utilizar prácticamente todos los citados, si bien en condiciones más suaves.

Suelen dividirse en tres grandes grupos: mecánico-químicos (primero se realiza el tratamiento mecánico); químico-mecánicos (sulfito sódico, sosa en frío y bisulfito débil) y semiquímicos (sulfito neutro, Kraft, a la sosa).

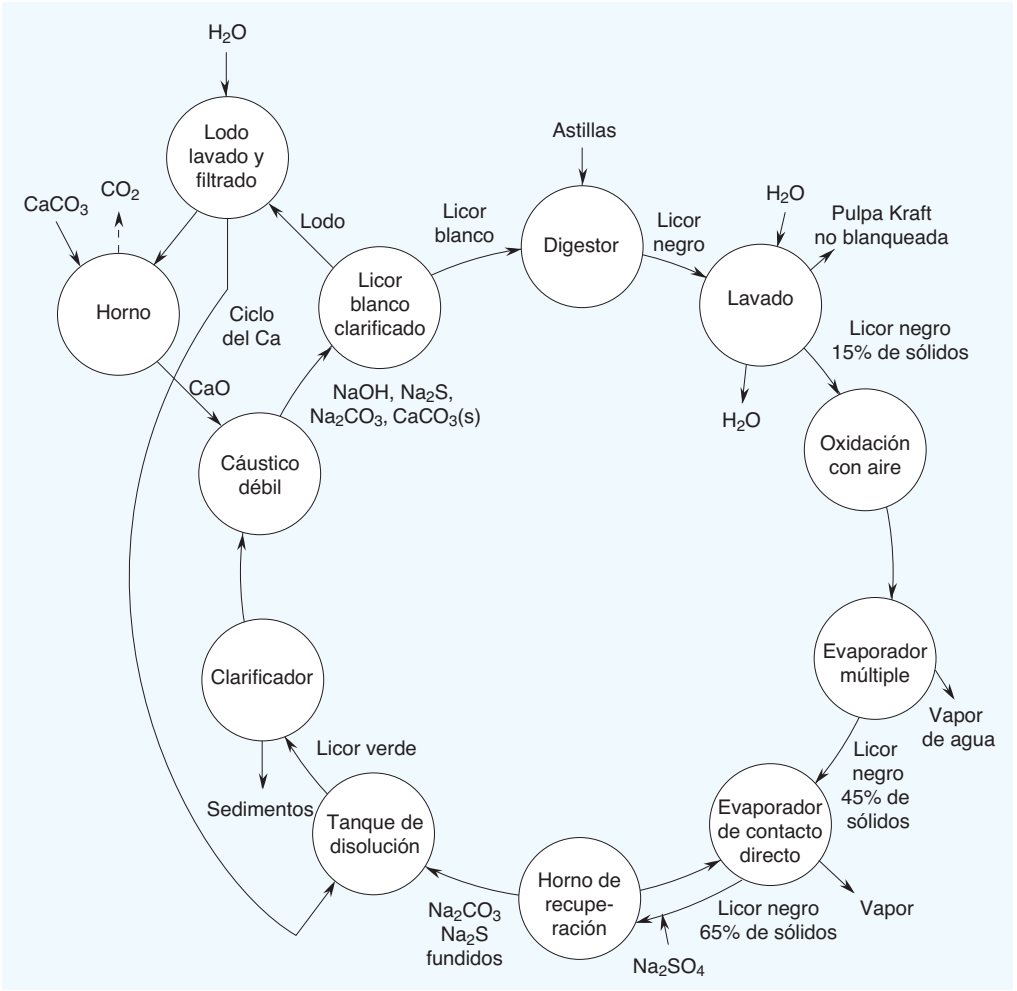


Figura 18.8 Ciclo de recuperación de energía y productos químicos del licor negro en el proceso Kraft.

Las diferencias que presentan cada uno de estos métodos repercuten en la calidad de las pastas y en los rendimientos, que oscilan entre el 65 y el 90%.

18.4.5 Acondicionamiento de las pastas: Blanqueo

Cualquiera que sea su origen, la pulpa se somete, en primer lugar, a un tamizado y limpieza, para eliminar los restos de madera y los materiales extraños, y después se espesa. El tamaño adecuado de las fibras se consigue por tratamientos mecánicos de abrasión y cortadura.

El blanqueo tiene por objeto aumentar la "brillantez" (eliminación de los tonos oscuros) al máximo, con la mínima pérdida de rendimiento en pasta. La brillantez mide la blancura de la pulpa, y se determina en una pequeña porción de papel me-

diante espectrofotometría, por comparación con una escala arbitraria (valor 8 al negro de carbón y 100 al óxido de magnesio puro).

El método de blanqueo depende del tipo de pasta.

- *Blanqueo de pulpa mecánica o químico-mecánica*. Como estas pulpas contienen casi la misma lignina que la madera original (brillantez = 50-60), el tratamiento sólo eleva la brillantez en 10 a 12 puntos, para no solubilizar demasiada lignina. La lignina residual resta brillantez a los productos, que oscurecen con el tiempo. Se utilizan agentes oxidantes (peróxido de sodio o agua oxigenada) o reductores (hidrosulfito de sodio y de zinc que son ditionitas disueltas en agua).
- *Blanqueo de pulpa química*. Es inevitable en este caso cierta solubilización parcial, con la consiguiente pérdida de rendimiento.

En todos los casos, la facilidad del blanqueo se establece mediante el índice de KAPPA que se define como el número de mililitros de $KMnO_4$ 0,10N que son decolorados por 1 g de pulpa seca a 25°C durante 5 minutos. Las pulpas fáciles de blanquear tienen un número K de 6 a 10 o incluso menor; para pastas difíciles o no blanqueables puede ser > 20.

Los procesos de blanqueo son de muchos tipos (C, E, H, D, P y O); a veces son necesarios varios de estos tratamientos sucesivos para alcanzar la brillantez deseada (Tabla 18.3).

18.4.6 Fundamentos de la fabricación de papel[1]

La transformación de la pasta en una lámina de papel consiste, esencialmente, en provocar un entrecruzamiento de las fibras celulósicas, de forma que por la superposición de varias capas se consiga el espesor de lámina deseado.

Esta operación se lleva a cabo en las llamadas "máquinas de papel"; la más corriente es la de tipo Fourdrinier.

En ella, la pasta convenientemente purificada, mezclada con aditivos y diluida hasta un 0,5 % en sólidos se suministra en forma continua a una superficie de rejilla metálica sometida a dos movimientos simultáneos: uno de avance lento, y otro de vibración transversal, para provocar el depósito homogéneo de las fibras. La pérdida normal de agua a través de la rejilla, y la provocada por acción de unos aspiradores, hace que la humedad de la hoja se reduzca inicialmente a un 15 a 20 % en sólido. Pasos sucesivos por prensas de rodillo permiten llegar hasta un 35%, y un secado final con rodillos calentados interiormente con vapor, lleva el papel hasta su humedad final del 5%, tras lo cual se satina (por pasos sucesivos entre varios rodillos muy pulidos) y se enrolla, formando bobinas.

Todas estas operaciones suponen consumos importantes de agua, especialmente. Por tonelada de papel acabado se necesitan, aparte la pasta: 100 a 200 m^3 agua de calidad, 500 kg combustible (para vapor), 250 a 1400 kWh, según el tipo de papel.

Como las fibras de celulosa, una vez secas, no formarían por sí solas láminas estables, es preciso añadir a las pastas ciertas sustancias antes del laminado. Las más corrientes son: *resinas o colas* para dar consistencia al papel y hacerlo resistente a la humedad y a la tinta; *sales de aluminio* para fijar estas resinas a la celulosa; *cargas inertes* tales como carbonato cálcico, caolín, etcétera, para dar opacidad y consistencia; y *colorantes* de naturaleza varia, si se desea una tonalidad determinada de papel (Tabla 18.4)

[1] La naturaleza mecánica de las operaciones que integran la tecnología del papel hace que su estudio detallado se aparte de la finalidad de este capítulo, por lo que sólo se estudiarán sus fundamentos.

Tabla 18.3 Diferentes tipos de blanqueo.

Etapa	Reactivo
C-Cloración	$Cl_2 + H_2O$
E-Extracción alcalina	$NaOH + H_2O$
H-Hipoclorito	ClO^-
D-Dióxido de cloro	Clorato sódico + dióxido de S
P-Peróxido	H_2O_2, Na_2O_2
O-Oxígeno	O_2

Tabla 18.4 Aditivos utilizados en la fabricación de papel.

Propiedad	Aditivo utilizado
Resistencia a la entrada de líquidos	Colofonía modificada y sulfato de aluminio
Rellenar huecos o irregularidades	Caolín, dióxido de titanio, carbonato cálcico, sulfato bárico, sulfuro de zinc, polímeros sintéticos
Color, uniformidad	Colorantes solubles en agua
Resistencia	Pegamentos naturales, azúcar modificado, resinas sintéticas (urea-formaldehído, melamina, resinas poliamídicas en sol al 0,5-1%)

18.4.7 Producción y consumo

La producción de pasta papelera ha experimentado un aumento extraordinario desde los años 50: de unas 40 MM t en 1950 se pasó a 100 MM t en 1970 y a 160 MM t en 1990.

En la tabla 18.5 se recogen la produción de pasta en miles de toneladas y el consumo aparente de los mayores productores mundiales, incluyendo el dato de España y de la CEE.

El desglose de producción de pastas de papel en España, mecánicas, químicas y semiquímicas, así como los datos de consumo y exportación correspondientes al año 1991, se recogen en la tabla 18.6.

18.4.8 Contaminación producida por la industria papelera

Cada uno de los métodos de pulpeo descritos produce residuos que dan lugar a problemas de contaminación ambiental y es causa, por tanto, de importantes deseconomías. Dada la difusión que tiene en la actualidad el método Kraft, los comentarios que al respecto siguen se refieren exclusivamente a este proceso.

Tabla 18.5 Producción de pasta y consumo aparente de papel (1990).

País	Producción de pasta de papel (miles de toneladas)	Consumo aparente de papel percápita (kg)
Alemania	2339	231,5
Canadá	22 835	215,3
Francia	2339	155,0
USA	57 214	311,4
España	1542	109,6
CEE	9607	158,2
Mundial	160 649	44,8

Tabla 18.6 Producción de pasta de papel en España (miles de toneladas) (1991).

Mecánicas	145,8
Químicas:	
Sulfato blanq. de FL*	50,5
Sulfato blanq. de FC**	991,0
Sulfato crudas	258,9
Bisulfito	---
Semiquímicas y pajas	97,4
Esparto y otros	11,4
TOTAL	1555,0
Consumo	1341,6
Exportación	410,5

* Fibra larga
**Fibra corta

Los vertidos que se producen en la industria de pasta y fabricación de papel son de dos tipos: gaseosos y líquidos.

18.4.8.1 Vertidos gaseosos

Los problemas de contaminación del aire se deben a las dos cargas de compuestos de azufre reducido que producen problemas de olor graves en una amplia zona. Estos compuestos, en particular el metilmercaptano y el dimetilsufuro, se forman mediante las reacciones siguientes:

$$HS^- + \text{Lignina} - OCH_3 \longrightarrow \text{Lignina} - O^- + CH_3SH$$

$$CH_3SH + NaOH \longrightarrow CH_3S^- + H_2O + Na^+$$

$$CH_3S^- + \text{Lignina} - O - CH_3 \longrightarrow \text{Lignina} - O^- + CH_3SCH_3$$

Una elevada sulfidez y temperatura y un tiempo de pulpeo alto así como el empleo de maderas duras (con alto contenido en grupos metoxilo) favorecen la formación de estos compuestos gaseosos que pueden llegar a representar hasta un 3% del sulfuro total utilizado[1].

En la tabla 18.7 se representan las fuentes de pérdidas de sulfuros reducidos con control de las emisiones y sin él.

18.4.8.2 Vertidos líquidos

La industria de pasta y papel, como ya se ha comentado, utiliza una gran cantidad de agua debido a la elevada producción y a sus consumos específicos: así, una fábrica de tamaño medio de pasta Kraft consume de 75 a 115 m^3 de agua por tonelada de pulpa sin blanquear y 150-208 m^3 por tonelada de pulpa blanqueada. En la tabla 18.8 se dan las características de los efluentes para algunas etapas del proceso Kraft.

Los sólidos en suspensión pueden eliminarse en un 90 a 95% con el uso de un clarificador; los lodos obtenidos se utilizan como combustible. El pH puede ajustarse mediante la adición de ácido sulfúrico, carbonato cálcico o hidróxido sódico para compensar el exceso de basicidad o acidez.

La reducción de la DBO_5 se puede conseguir mediante tratamientos biológicos, lagunas de oxidación, lagunas de estabilización aerobia o lodos activos.

Los compuestos fenólicos son responsables del fuerte color pardo de las aguas residuales y de su enorme capacidad espumante. Hay varios métodos para eliminarlos, como la adición de cal apagada (aproximadamente 20 00 mg/l, calculadas sobre el efluente total), carbón activo o alumbre. Un método muy efectivo es el patentado por Vian y cols.[2] basado en la adición de ácido sulfúrico hasta un pH=3. Así se recupera lignina, se evitan espumas y se ahorra una cantidad importante de agua de fabricación.

18.5 APROVECHAMIENTO DE LA CELULOSA POR VÍA QUÍMICA

Como ya se indicó anteriormente, la celulosa es materia prima para industrias químicas que aprovechan su naturaleza macromolecular y su carácter de poliol.

La *química* de estos aprovechamientos se centra en las propiedades de los –OH, especialmente las reacciones de esterificación y eterificación, que se utilizan como paso intermedio del proceso, o dan origen al producto final deseado. *Fisicoquímicamente* caracteriza a estas aplicaciones la macromolecularidad de la celulosa. Por eso la celulosa útil es la *α-celulosa*, dado que las hemi y oxicelulosas presentan moléculas demasiado degradadas para estas aplicaciones. La procedencia de la α-celulosa es indiferente.

Debido a la estructura de la molécula de celulosa, la sustitución total de los grupos hidroxilo es prácticamente imposible debido a factores estéricos, de accesibilidad y de distinta reactividad de los grupos –OH. Las propiedades físicas y químicas del producto final obtenido dependen:

---

[1] La emisión a la atmósfera de estos compuestos de olor repugnante es origen de conflictos por su capacidad ósmica: el metilmercaptano, por ejemplo, se percibe a concentraciones en el aire de $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ ppm, mientras sus efectos tóxicos sobre el ser humano no aparecen hasta concentraciones diez mil veces mayores.

[2] Vian, Romero y Rodríguez: Pat. esp. 398.161

Tabla 18.7 Emisiones de compuestos de azufre reducido durante el pulpeo Kraft, en kilogramos de azufre en aire seco por tonelada de pulpa reducida.

Fuente	kg S / tonelada	
	Sin control	Con control
Control directo con el evaporador	7–10	0,05–1
Horno de recuperación	0,1–1	0,05–1
Digestores y evaporadores	1,0–1,5	0,0–0,3
Oxidación del licor negro	0,05–0,2	0,05–0,2
Lavado de pulpa	0,05–0,2	0,05–0,1
Tanque de disolución	0,05–0,2	0,05–0,1
Horno de cal	0,05–1	0,05–0,1
TOTAL	8,3–14,1	0,03–2,8

Tabla 18.8 Efluentes característicos por tonelada de pulpa, del proceso Kraft.

Índice de calidad del H_2O	Proceso				
	Descortezado	Pulpeo químico	Recuperación química	Blanqueo	Fabricación de papel
Volumen (m^3/t)	7,5–15,0	22,7–45,4	3,8–13,2	56,8–94,6	1,9–5,7
Sólidos en suspensión (kg/t)	10–15	5–15	0,1–1	1–3	0,5–1
pH	6–8	6–9	6–9	2–3	5–6
DBO_5 (kg/t)	3–4	6–15	1–2	10–12	0,5
Color (unidades APHA)	300–700	1000–1500	200–400	1000–1500	bajo
Espuma	ocasional	ocasional	ocasional	alta	no

a) del tipo de grupo sustituyente
b) del grado de sustitución
c) de la uniformidad del producto y
d) del grado de polimerización

Los principales productos derivados de la celulosa por transformación química son: fibras artificiales, plásticos, explosivos, espesantes y gelificantes.

18.5.1 Obtención de fibras artificales, plásticos y explosivos celulósicos

El incremento del consumo y las limitaciones de producción de las fibras textiles naturales, hizo que la investigación química se ocupara del aprovechamiento de la naturaleza macromolecular de algunas sustancias, como base para la obtención artificial de fibras. La celulosa fue una de ellas, dado el amplio uso que tradicionalmente se venía haciendo de la fibra de algodón, que es celulosa muy pura. El problema estaba en dar forma a la celulosa de madera para poder tejerla. La solución satisfactoria fue solubilizarla y pasar la disolución —que por la molecularidad del soluto ha de ser enormemente viscosa— por una matriz agujereada para obtener filamentos. El último paso sería coagular estos filamentos y liberarlos del disolvente.

Industrialmente, se han encontrado cuatro maneras de conseguir disoluciones regenerables: la transformación de la celulosa en xantogenato sódico, la formación del éster acético, la solubilización directa de la celulosa en disoluciones cuproamoniacales y la formación del éster nítrico de la celulosa.

18.5.1.1 Elaboración de fibras

El esquema general de la elaboración de las fibras artificiales es, pues, el siguiente:

a) Solubilización de la celulosa por acción de los reactivos convenientes.
b) Despolimerización parcial de la celulosa disuelta a fin de reducir la viscosidad de la disolución hasta un valor que permita su hilado.
c) Extrusión de la disolución a través de una matriz perforada, para formar un haz de hilos finísimos e, inmediatamente,
d) Coagulación de la celulosa por inmersión de los hilos en baños especiales, o por evaporación del disolvente.
e) Trefilado y torcido de los hilos para obtener una mayor resistencia individual, y trenzando para formar un hilo compuesto, de espesor y resistencia conveniente. Otras veces se corta el filamentoy se elabora el producto como *fibra cortada*, la llamada "fibrana".

La fase *b*) es de singular importancia en la tecnología de estos procesos, y en ella ha de seguirse un control de la viscosidad de la disolución a hilar, pues si fuese demasiado elevada pasaría con dificultad por la matriz. A igualdad de condiciones, esta viscosidad crece logarítmicamente con el grado de polimerización de la celulosa solubilizada, lo que explica que el hilado sea impracticable si la macromolécula disuelta mantuviese el tamaño que tiene en la pasta.

Por ello, no hay más remedio que someter previamente la celulosa disuelta –dispersa coloidalmente– a un período de degradación ("maduración") en el que se produce una rotura controlada de los enlaces intermoleculares. En la forma xantogenato es preciso despolimerizar hasta un grado de polimerización de 500.

El grosor de las fibras obtenidas se mide en "deniers" (peso, en gramos, de nueve kilómetros de fibra).

El brillo de las fibras artificiales celulósicas (que a veces no interesa) ha hecho que se les denomine *sedas artificiales*, y así se dice "seda al cobre", "seda al acetato", etc, según el modo de solubilizarla.

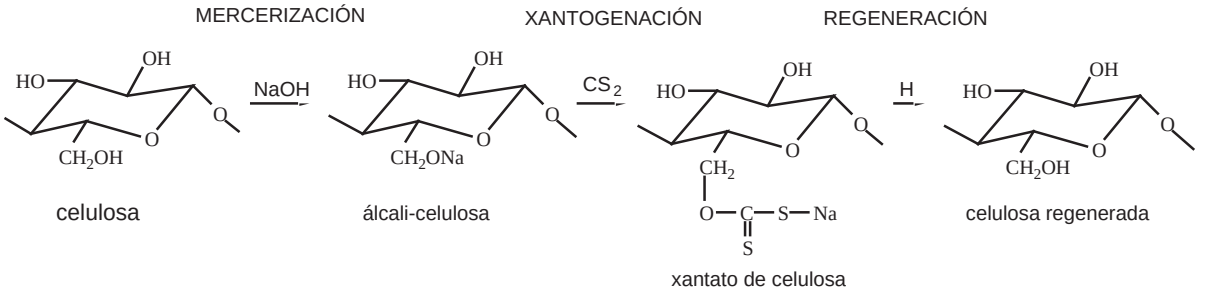
18.5.1.2 Procesos de solubilización

Los procesos de solubilización son los siguientes:

Procesos al xantato o xantogenato
La solubilización de la celulosa se basa en su reacción con sosa (*mercerización*) al 20% para formar la álcali-celulosa, sólida. Después de maduración (2 ó 3 días a temperatura ambiente) en que se produce la necesaria reducción del peso molecular, la *álcalicelulosa* se hace reaccionar con S_2C, para dar xantato de celulosa soluble en disoluciones de NaOH (*viscosa*). Esta disolución se deja envejecer a temperatura ambiente durante 2 a 5 días. En este envejecimiento se produce una hidrólisis que favorece el proceso de coagulación. A continuación el hilo de xantato se descompone en

un baño de H_2SO_4 (10 a 15%) y Na_2SO_4 (10 al 20%) a 35-40°C obteniendo *la celulosa regenerada*, en forma de fibra.

Las reacciones son:



Del baño de regeneración se recupera –calentando– el S_2C y, en ocasiones, el Na_2SO_4, útil en la fabricación de pastas, en vidriería, etc. Sin embargo, el 80% del S_2C hay que recuperarlo del aire –adsorción– dada la forma de trabajo. Esta recuperación es obligada desde el punto de vista sanitario, pues la concentración máxima admisible en los locales de trabajo es de 20 ppm.

Estas fibras tienen un brillo excesivo. Para matearlas se añaden antes del hilado algunos aceites, ceras y, con mejores resultados, dióxido de titanio. Pueden colorearse las fibras por adición de colorantes o pigmentos, también antes del hilado.

> La celulosa regenerada es químicamente idéntica a la celulosa nativa; por el contrario, sus propiedades mecánicas son muy diferentes, como consecuencia de la reducción de la cristalinidad y del peso molecular que se produce durante el proceso.

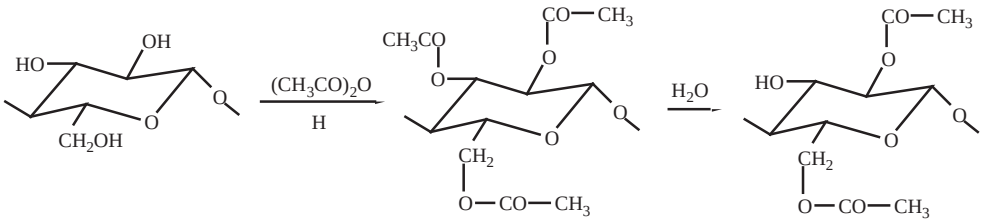
La resistencia de la fibra celulósica y la tendencia al encogimiento dejan bastante que desear. Se han tratado de mejorar de varias maneras: actuando sobre las condiciones de coagulación, mejorando la calidad de la celulosa de partida o entrelazando las fibras (reticulación).

Proceso al acetato

Algunos inconvenientes de las fibras de xantogenato, principalmente el encogimiento al mojarse, se superaron con la obtención de las fibras al acetato en las que el constituyente final es el propio acetato y no la celulosa regenerada.

El acetato de celulosa es el éster de celulosa más importante debido a su aplicación en fibras, plásticos y recubrimientos. Se fabrica en un amplio intervalo de sustitución de triacetato a monoacetato.

Los acetatos de celulosa se preparan haciendo reaccionar celulosa pura con anhídrido acético usando ácido acético como disolvente y H_2SO_4 como catalizador. La temperatura se mantiene entre 40 y 45°C para evitar la degradación excesiva de la celulosa. El triacetato de celulosa se hidroliza posteriormente con ácido acético acuoso, así se destruye el exceso de anhídrido y aparece de un 5 a un 20% de agua libre para la hidrólisis. El sulfúrico se neutraliza parcialmente con sales de calcio, magnesio o sodio. El acetato de celulosa se hidroliza por fin hasta el grado de esterificación que se desee, precipitándolo con una disolución acuosa de ácido acético.



Como disolvente se puede emplear diclorometano, en vez de acético, y como catalizador ácido perclórico.

Los productos comerciales se caracterizan por su "rendimiento en ácido acético" (peso de acético producido por hidrólisis completa del éster), por su "contenido en acetilo" (peso del radical $-COCH_3$ en el producto) y por su grado de polimerización. Se aplican para obtener piezas por inyección, fibras, películas y lacas.

Proceso cuproamoniacal

La celulosa se disuelve con facilidad en disolución acuosa de hidróxidos de cobre y amoníaco (complejo amoniacal)[1]. Primero se ataca con una disolución de $CuSO_4$ y NaOH y después con NH_4OH y $Cu(OH)_2$, hasta una total solubilización. A continuación se deja reposar la disolución para eliminar el aire ocluido y se extruye a través de la matriz. El filamento se coagula por inmersión en agua y se lava después con sulfúrico al 15%. El cobre se recupera como sulfato.

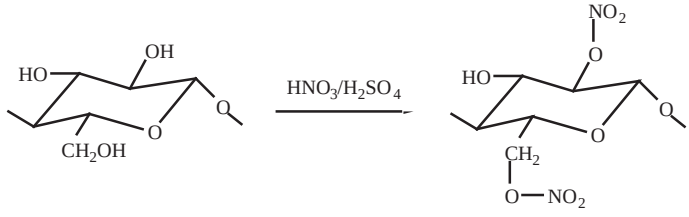
La aplicación de este proceso es muy restringida, se utiliza cuando se quieren obtener fibras muy finas o muy brillantes, pues se consiguen espesores de hasta 1 denier.

En la tabla 18.9 se representan algunas de las propiedades de las fibras comerciales preparadas a partir de celulosa regenerada a las que se ha hecho referencia, comparadas con las de algodón.

Proceso a la nitrocelulosa

Las primeras fibras artificiales se obtuvieron hilando geles de nitrocelulosa. Hoy no tienen mayor interés. Sin embargo, los ésteres nítricos de la celulosa interesan en otros campos.

La "nitración" de la celulosa (propiamente se trata de esterificación) se realiza con mezclas ternarias NO_3H–SO_4H_2–H_2O, a temperaturas medias (30-40°C, durante 20-40 minutos). Las condiciones de la reacción varían según el número de hidroxilos que se quieran esterificar con el ácido nítrico; mono, di o trinitratos.



[1] Es el mismo disolvente empleado para la determinación cuantitativa de la celulosa (reactivo de Schweitzer).

Tabla 18.9 Propiedades de las fibras celulósicas (húmedas).

Propiedades	Algodón	Rayón cupro-amoniacal	Rayón viscosa	Rayón viscosa de alta tenacidad	Acetato de celulosa secundario	Triacetato de celulosa
Peso específico	1,54	1,52	1,51	1,52	1,30	1,32
Resistencia a la tensión (g/denier)	3,3-6,4	0,9-1,3	0,7-1,4	1,9-3,0	0,7-1,1	0,8-1,4
Alargamiento y rotura (%)	8-10	17-35	20-40	14-32	30-45	30-40

Tabla 18.10 Propiedades de los distintos nitratos de celulosa.

Porcentaje de nitrógeno	Grado de esterificación	Grado de polimerización	Aplicaciones
10,7-11,1	1,9-2,0	200-500	Plásticos (celuloides)
10,7-11,1	1,9-2,0	70-850	Lacas
11,2-12,3	2,0-2,4	70-850	Lacas
12,4-13,5	2,4-2,8	3000-5000	Explosivos propelentes

El nitrato se purifica eliminando el exceso de ácido por escurrido, primero, y luego por sucesivos lavados con disoluciones alcalinas que eliminan la última traza de ácido nitrante y los grupos sulfatos combinados al éster, que modifican la estabilidad térmica del compuesto obtenido.

El ácido sulfúrico actúa reteniendo el agua formada (desplaza así el equilibrio de esterificación). Se puede sustituir por mezclas de ácido fosfórico y pentóxido de fósforo, por ácido nítrico en anhídrido acético o por nitrato de magnesio o de cinc para dar un producto libre de sulfatos.

Los productos obtenidos se caracterizan por su contenido en nitrógeno (Tabla 18.10).

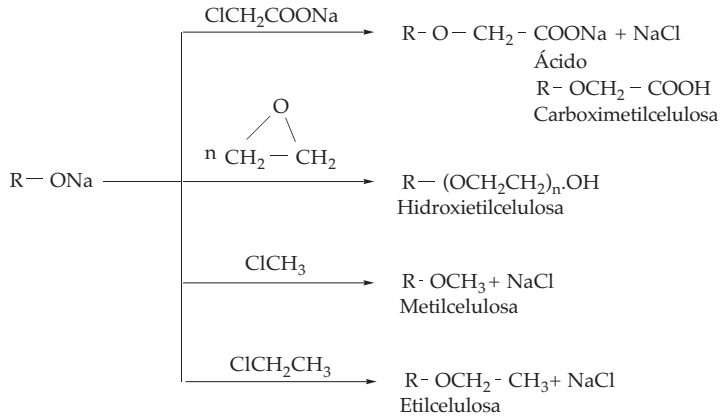
Todos los tipos de nitrato de celulosa son solubles (se trata de dispersiones coloidales) en gran número de disolventes. Su "solubilidad" varía con el grado de esterificación. Por razones estéricas, nunca se llega a la esterificación total (14, 15% de N y grado de esterificación igual a 3). Entre los disolventes-plastificantes se encuentran la mezcla de éter-alcohol, el alcanfor y la nitroglicerina. Con el alcanfor se obtienen las láminas de celuloide, por laminado en caliente. Con éter-alcohol se preparan geles que, hilados por extrusión, se emplean para fibras (los de bajo contenido en N) o para pólvoras en forma de macarrón (con más de 12,2% N). La gelatinización con nitroglicerina conduce a las pólvoras NSD (nitroglicerina sin disolvente), poco sensibles a la humedad (artillería de costa y de marina).

Las fibras de nitrocelulosa tienen el inconveniente de su inflamabilidad, y por ello es preciso desnitrarlas (eliminar los grupos nitrato) tratándolas en caliente con disoluciones diluidas de bisulfuros sódico o cálcico hasta reducir el contenido de nitrógeno a un 1 %. Tienen un uso muy restringido.

18.5.2 Éteres celulósicos

La introducción de grupos éteres rompe la regularidad y los enlaces de H de la estructura cristalina, modificando la solubilidad.

La eterificación de los –OH celulósicos se consigue industrialmente por mercerización con disolución al 40% de NaOH, primero, y posterior calefacción para controlar el grado de polimerización deseado para el producto final (maduración). Después se hace reaccionar la álcali-celulosa con haluros de alquilo, para obtener alquilcelulosas, con óxido de etileno si se pretende la hidroxietilcelulosa, o con monocloroacetato de sodio para producir la carboximetilcelulosa:



Estos éteres se emplean como espesantes, gelificantes, dispersantes, adhesivos, etc., y su propiedad más destacada es la variación de la solubilidad respecto a disolventes polares y no polares con el grado de eterificación, la naturaleza de la sustitución y la uniformidad del producto. Así, en la etilcelulosa el paso desde un solo oxhidrilo eterificado a tres provoca un cambio que va desde solubilidad total en agua a solubilidad única en disolventes apolares.

El orden de preferencia para la eterificación es el que se indica en la figura 18.9 y los derivados industriales de más interés son la 1-monometilcelulosa (MnC), 1-mono-etilcelulosa (MEC), 1-bencilcelulosa (BC), 1-carboximetilcelulosa (CMC), 2,1-etilhidroxietilcelulosa (EHEC) y 1-cianoetilcelulosa (CEC). Existen también éteres mixtos como la etilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, etc.

18.5.3 Otras aplicaciones de la celulosa

Modernamente se han podido aislar las zonas cristalíticas de las fibras celulósicas por su insolubilidad en ácidos diluidos. Así, se puede obtener un polvillo cristalino al que se le han encontrado varias aplicaciones: como adsorbente, por su actividad superficial; para aglomerarlo con plastificantes y obtener un material duro (especie de mármol celulósico) para construcción, aislantes, etc.; sus derivados químicos (carboxi-, nitro-, e hidroxipropilcelulosa cristalina) tienen propiedades especiales.

La celulosa se emplea como soporte de *polímeros de injerto*, adicionando a su estructura monómeros acrílicos, con lo que, por polimerización, forman estructuras tridimensionales. La adición de uno de estos monómeros, el metacrilato de metilo, ha

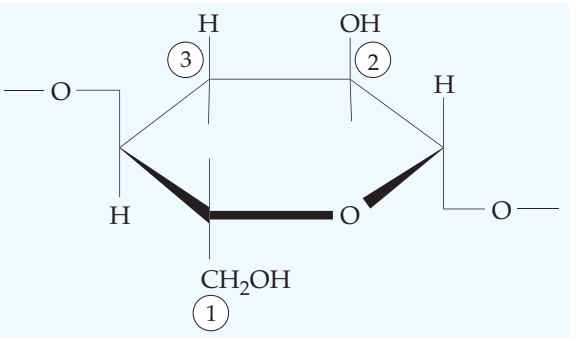
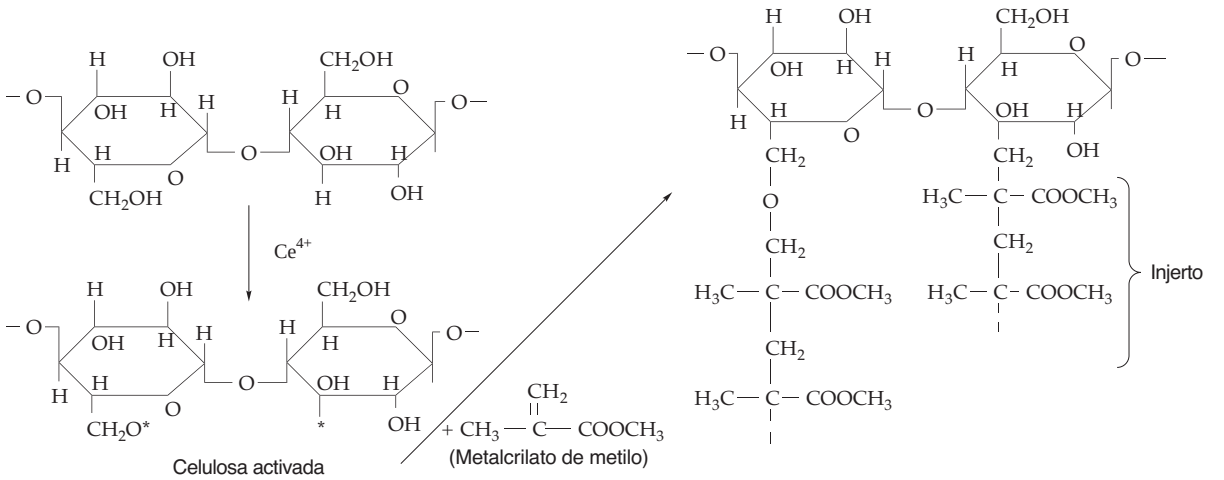


Figura 18.9 Orden preferente para la eterificación de la celulosa.

sido conseguida en presencia de iones Ce^{4+} que activan la celulosa dejando radicales libres por los que se ligan los monómeros:



18.6 HIDRÓLISIS DE LA MADERA

La hidrólisis de la madera tiene por objeto la solubilización total o parcial de la fracción celulósica, dejando la lignina como residuo. El grado de solubilización depende de las condiciones de tratamiento.

A la destrucción hidrolítica se le llama sacarificación. Es el método de beneficio con rendimiento más elevado, pues transforma casi el 100% de la celulosa en azúcares. Sin embargo, tanto estos azúcares como los productos que de ellos pueden derivarse se pueden obtener por otros caminos, por lo que la sacarificación ha quedado

restringida, a los residuos forestales y agrícolas y sólo se aplica a la madera como fase previa de otros procesos, como prehidrólisis[1].

En las especies vegetales con un alto contenido de celulosa, casi el 30% de la materia prima, resulta aconsejable aprovechar la fracción solubilizada, que contiene cantidades aproximadamente iguales de hexosas y pentosas. El beneficio de este sustrato puede hacerse por los siguientes procedimientos:

a) Cristalización de los azúcares, lo cual es antieconómico por los costes energéticos de concentración.

b) Hidrólisis con ácidos (ClH, SO_4H_2) para obtener furfural.

c) Siembra de microorganismos, como *Torula utilis*, con adición de nutrientes complementarios (NP) y corrección de pH con CO_3Ca. Los microorganismos se multiplican a costa de los azúcares y se obtiene un producto albuminoideo (los microorganismos) rico en vitamina B_1.

d) Fermentación de los azúcares a ácidos butírico y acético mediante siembra de *Clostridium pastorianum* y *Bacillus amylobacter*, respectivamente.

La prehidrólisis es necesaria para el tratamiento de maderas duras y de pajas. Se ha aplicado también para eliminar hemicelulosas antes de la cocción de pastas al sulfato, ya que así se consigue una reducción en el consumo de lejías. Los líquidos obtenidos en este caso tienen las aplicaciones citadas.

El residuo de la prehidrólisis (α-celulosa y lignina) puede someterse a una hidrólisis total, o a la obtención de celulosa α por lejiado ácido o alcalino. La tabla 18.11 recoge datos de interés sobre estos procesos.

Tabla 18.11 Procesos de sacarificación ácida.

	SCHOLLER	BERGIUS RHEINAU	BATTELLE GENEVE*	HOECHST
Ac. utilizado	SO_4H_2 0,8%	ClH 40%	43% ClH + fenol	FH gas 40-60%
Material	Madera total	Madera total	Madera prehidrolizada y fibras de celulosa	Madera y materiales prehidrolizados
Concentración de azúcar en el ácido	3-5%	20%	54,3%	10-15%

* En el proceso BATELLE-GENEVE, la lignina se obtiene como producto final con objeto de su utilización posterior.

[1] En el capítulo 19, apartado 2.3, se indican las directrices generales de la prehidrólisis *de residuos* lignocelulósicos, que no se diferencian sustancialmente de las que se siguen para tratamientos análogos de la madera.

Tabla 18.12 Principales fermentaciones industriales.

Fermentación	Productos	Microorganismos
Alcohólica (etanólica)	Etanol	*Saccharomyces cerevisiae* *Fosarium lini*
Aceto-butírica	Butanol Acetona	*Clostridium acetobutylicum* *Clostridium felsineum*
Aceto-etílica	Etanol Acetona	*Bacillus macerans*
Acética	Ácido acético	*Micoderma acetii, Acetobacter,* *Acetobacter xylinum*
Glicerínica	Glicerina	*Bacillus subtilis*
Cítrica	Ácido cítrico	*Aspergillus niger*
Butírica	Ácido butírico Ácido acético	*Clostridium pastorianum, Bacillus* *amylobacter*
Láctica	Ácido láctico Ácido acético	*Lactobacillus delbruckii* *Lactobacillus pentoaceticus*
Proteínica	Proteínas	*Torula utilis*

La hidrólisis puede realizarse también por vía enzimática aun cuando requiere de igual forma un tratamiento químico que facilite la accesibilidad del enzima.

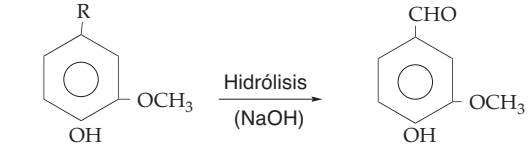
18.6.1 Aprovechamiento de los productos de la hidrólisis

La cristalización de los azúcares para alimento no tiene interés, pues no pueden competir con los productos de la azucarera clásica. La principal utilización de las disoluciones procedentes de la hidrólisis es como sustrato fermentable para obtener proteínas, alcoholes, ácidos o cetonas, mediante los microorganismos adecuados.

En la tabla 18.12 se recogen los microorganismos que orientan las fermentaciones industriales de mayor interés, y los productos que en ellas se forman.

Subproductos de la hidrólisis son la lignina, que queda insoluble en el fondo de los digestores, y metanol, ácido acético y furfural, productos de reacciones secundarias en la madera.

La lignina tiene aprovechamiento en limitadísima cantidad para obtener vainillina. Se trata de la hidrólisis alcalina del componente propilguayacohilo:



(propilguayacoilo) (vainillina)

La vainillina existe en la naturaleza en la semilla de vainilla.

18.7 DESTILACIÓN SECA DE LA MADERA Y OTROS RESIDUOS CELULÓSICOS

La descomposición de la madera por pirogenación es muy antigua y se practicaba rudimentariamente para obtener coque de madera, único reductor metalúrgico empleado hasta el siglo XVIII. Más tarde, al aparecer el coque de hulla, se siguió practicando como única fuente de metanol y acético, que se separaban de los gases por condensación. Hoy día se justifica esta técnica, en contados casos, por el carbón de primera calidad que produce (carbón de retorta), aplicable como decolorante, clarificante, catalizador, componente de pólvoras especiales, en metalurgia, etc. En tales casos no se desprecia el beneficio de los gases, en favor de la economía del proceso.

Al pirogenar la madera se obtienen, como en la destilación de la hulla, gases, aguas (ácidas en este caso), alquitrán y semicoque. Este último queda como residuo, mientras que los demás productos salen como vapores que se condensan todos menos los gases. Las aguas ácidas, también llamadas ácido piroleñoso, son fundamentalmente una disolución acuosa de metanol, ácido acético y cetonas varias.

El beneficio del ácido piroleñoso se lleva a cabo por destilación (simple, extractiva o azeotrópica), o precipitando con cal el acetato cálcico.

El alquitrán de madera, muy fenólico, se somete a una destilación que proporciona una fracción ligera de la que puede aislarse la creosota y el guayacol, y una pesada, que no llega a destilar, que se emplea para proteger la madera por impregnación (postes, traviesas, etc.) o como agente espumante en la flotación de minerales.

El semicoque conserva la estructura de la madera, y tiene aplicaciones como combustible, como absorbente y como materia prima para la industria química.

18.8 OTROS ASPECTOS QUÍMICO-INDUSTRIALES DE LA MADERA

Para la ignifugación se impregna la madera con productos retardadores del fuego, tales como fosfatos y sulfato amónicos, bórax y otros, en un tratamiento análogo a los antes indicados.

Los taninos son sustancias de naturaleza muy compleja y composición varia, formados en su mayor parte por fenoles polioxidrílicos de tipo pirogálico o pirocatéquico. Se encuentran formando parte de la corteza, ramas, y hojas de algunas especies arbóreas, entre las que destacan el quebracho (Sudamérica), la mimosa (Sudamérica y Africa) y el castaño y la encina (Europa y América del Norte), de las que se extrae troceando la madera y tratándola en recipientes abiertos con agua caliente. La concentración de las disoluciones obtenidas da un líquido que es el que se utiliza para el curtido de pieles, su principal aplicación.

EJERCICIOS

1. ¿A qué tipo de maderas es aplicable el método al bisulfito y por qué?
2. Trácese el diagrama de flujo correspondiente a la producción de pastas bisulfíticas partiendo de madera, pirita y carbonato magnésico.
3. Suponiendo que hubiese que verter en un río las lejías residuales de una fábrica de pasta de celulosa, ¿en cuál de los siguientes métodos se tendrían efectos más perjudiciales y por qué? a) químico la bisulfito; b) semiquímico al sulfato; c) químico al sulfato.
   ¿Y si se tratara de un mismo método aplicado a madera de haya o de pino?
4. Como subproducto de la nitración de celulosa se tiene una mezcla sulfonítrica *agotada de composición*:

   $$HNO_3 = 18\ \%;\ H_2SO_4 = 52\ \%;\ H_2O = 30\ \%$$

   que se desea regenerar para utilizarla en una nueva nitración. Para ello es necesario llevarla a la composición:

   $$HNO_3 = 26\ \%;\ H_2SO_4 = 55\ \%;\ H_2O = 19\ \%$$

   si se dispone de óleum del 106 %y de HNO_3 del 67 %, ¿qué cantidades de estas dos disoluciones y de mezcla agotada hará falta mezclar para obtener 100 kg de mezcla activa?
5. Explíquense las posibles formas de mejorar la resistencia de las fibras artificiales celulósicas.

BIBLIOGRAFÍA

O. Wurz: Fabricación del papel. Edit. Reverté, Barcelona. 1958
P. Alexander, R. Hudson: Wool its Chemistry and Physics. 2a ed. Chapman and Hall, Londres. 1964.
I. Pearl: The Chemistry of Lignin. 1967
Sarkane y C. H. Ludwig. Lignins, Occurrence, Formation, Structure, Reactions. KV. Wiley-Interscience. Toronto. 1971.
C. E. Libby: Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel. 3a ed. C.E. C.S.A. Méjico, 1974.
J. P. Casey. Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology, 3rd edition. John Wiley and Sons. New York. 1979-81. Volumes 1-3
F. J. Stevenson: Humus Chemistry. Genesis. Composition, Reactions. Ed. Wiley interscience. 1982.
Abstract Bulletin of the Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin. Volume 53, 1983.
M. B. Hocking. Modern Chemical Technology and Emission Control. Ed. Springer Verlag. 1985
J. J. Potti. "La adición de compuestos quinónicos en el proceso de cocción alcalino para obtener pasta de papel". Tesis Doctoral Universidad Complutense de Madrid (1990).
M. Lewin, I. S. Goldstein: Wood Structure and Composition. International fiber science and tecnology series. Ed. Dekker. 1991.
G. Tsoumis: Science and technology of wood. Structure, Properties, Utilization. Ed.Van Nostrand Reinhold. 1991.

19

LA BIOSFERA V: LAS GRASAS COMO MATERIA PRIMA

Prof. Dr. FRANCISCO RODRÍGUEZ SOMOLINOS

19.1 Introducción
19.2 Constitución de las grasas
19.3 Extracción de las grasas
19.4 Refino de las grasas
19.5 Identificación de las materias grasas
19.6 Beneficio químico-industrial de las materias grasas
Ejercicios
Bibliografía

19.1 INTRODUCCIÓN

Las grasas tienen su principal e insustituible campo de aplicación en la industria de los alimentos. Son particularmente importantes para este fin algunas de origen animal, cual la "mantequilla", y otras vegetales, como los aceites de oliva. Dentro del campo de la dietética tienen las grasas el carácter de alimentos energéticos: el calor de combustión del aceite de oliva (9330 cal/g) es más del doble que el del almidón o el del azúcar. Actúan, por otra parte, como vehículo de vitaminas liposolubles (A, D_2, E, K), además de aportar la vitamina F.

Desde el punto de vista químico-industrial, las aplicaciones principales y clásicas de las grasas o sus derivados se centran en dos campos: obtención de jabones y de vehículos secantes para la preparación de pinturas. De ambos van siendo en parte desplazadas bajo la presión competitiva de productos de síntesis petrolquímica. El problema que esto plantea merece grave consideración porque muchos de los países en vías de desarrollo, de zonas cálidas, tienen su principal ingreso en la exportación de grasas vegetales, y por otro lado, la disponibilidad de grasa animal —cerdo, cordero, vaca, caballo— aumenta en todo el mundo al compás del creciente consumo de carne *per cápita* inherente al fenómeno social de estos tiempos, que es la mejora del nivel de vida y del bienestar de grandes sectores de la población humana.

De cualquier modo, queda pendiente el dar salida a estas grasas animales —subproducto—, así como buscar nuevas aplicaciones a los contingentes de las vegetales y animales que resultan desplazados por la petrolquímica. Ello justifica la investigación aplicada al caso, empeñada en profundizar y ampliar los límites de la *Oleoquímica* actual.

En la producción española de grasas destaca con mucho la de *aceite de oliva,* del orden de 750 000 t (1985), la mayor del mundo; nótese que la mundial para ese año no superó el 1 800 000 t . También es apreciable la de aceites de pescado, aunque su volumen es unas diez veces menor, y la de pepita de uva, unas veinte veces menor. De este orden es también la producción de sebos animales. Hay fuentes de grasa todavía no aprovechadas en España, cual es la de bellota. La cosecha bellotera —600 000 t/año producidas por 100 millones de encinas— puede dar lugar a unas 270 000 t/año de harinas desgrasadas para piensos y 30 000 t/año de aceite comestible.

El consumo español de grasas es de unos 25 kg/habitante · año (1985), el mismo aproximadamente que en otros países de nuestro entorno, como son Italia y Portugal. Alemania, Francia y Bélgica consumen *per cápita* un 40 % más, y hasta un 60 % más Dinamarca y Gran Bretaña.

19.2 CONSTITUCIÓN DE LAS GRASAS

Químicamente, las grasas están constituidas por glicéridos: ésteres glicerínicos de ácidos grasos.

Junto a los glicéridos, las grasas contienen pequeñas cantidades de vitaminas, fosfátidos (lecitinas), esteroles (colesterol o fitosterol), colorantes (carotenos, clorofilas, xantofilas), hidrocarburos y agua. En su mayor parte, estas sustancias acompañantes son, contrariamente a la fracción grasa, *insaponificables*.

Las grasas extraídas de tejidos animales, de frutos o de semillas vegetales contienen también mucílagos, pectinas, proteínas, etc., propias de la economía biológica del organismo originario.

Aparte las diferencias en estos componentes menores, la diversidad principal entre grasas distintas está determinada: *a*) por la *naturaleza de los ácidos grasos* unidos a la glicerina y aun por la proporción en que se encuentren, y *b*) por el grado de *esterificación*.

a) La diferencia entre los ácidos grasos están en (véase la tabla 19.1):

– *El número de átomos* de carbono: los típicos van desde el C_{12} (láurico) al C_{18} (esteárico). Es de recordar que por su origen biológico, los ácidos grasos naturales son siempre de número de átomos de carbono par. Reseñar, asimismo, que no se han considerado los ácidos grasos de cadena cíclica, muy escasos, cuyo estudio corresponde más bien al campo de la Química Orgánica.

– La presencia de uno o más *dobles enlaces* en la molécula da lugar a la división de ácidos saturados y no saturados. Los primeros dan grasas sólidas a la temperatura ordinaria —"sebos" o "mantecas", como el sebo de buey y la manteca de cacao— y los segundos grasas líquidas —"aceites"—.

– La existencia o no de conjugación de los dobles enlaces, cuando hay más de uno, lo que influye decisivamente sobre la "secatividad" del aceite en cuestión.

Tabla 19.1 Ácidos grasos más importantes.

Número de C	Nombre del ácido		Fórmula del ácido insaturado
	Saturado	Insaturado	
4	Butírico	-	-
6	Caprónico	-	-
8	Caprílico	-	-
10	Caprínico	Caproleico	CH_2=CH–$(CH_2)_7$–COOH
12	Láurico	Laurénico	CH_3–CH_2–CH=CH–$(CH_2)_7$–COOH
14	Mirístico	Miristoleico	CH_3–$(CH_2)_3$–CH=CH–$(CH_2)_7$–COOH
16	Palmítico	Palmitoleico	CH_3–$(CH_2)_5$–CH=CH–$(CH_2)_7$–COOH
18	Esteárico	Oleico*	CH_3–$(CH_2)_7$–CH=CH–$(CH_2)_7$–COOH
18	-	Linoleico	CH_3–$(CH_2)_4$–(CH=CH–$CH_2)_2(CH_2)_6$–COOH
18	-	Linolénico	CH_3–$(CH_2$–CH=CH$)_3$–$(CH_2)_7$–COOH
18	-	Elaoesteárico**	CH_3–$(CH_2)_3$–$(CH=CH)_3$–$(CH_2)_7$–COOH
20	Aráquico	Araquidónico	CH_3–$(CH_2)_4$–(CH=CH–$CH_2)_4$–$(CH_2)_2$COOH
22	Behénico	Erúcico***	CH_3–$(CH_2)_7$–CH=CH–$(CH_2)_{11}$–COOH
22	-	Clupanodónico	CH_3–$(CH_2$–CH=CH–$CH_2)_2$–CH=CH–CH_2–$(CH_2$–CH=CH–$CH_2)_2$–CH_2–COOH
24	Lignocérico	-	
26	Cerótico	-	

* El ácido ricinoleico se diferencia del oleico en que tiene un grupo OH en el carbono 12 y el elaídico en su isomería: trans en lugar de cis.
** El ácido licánico se diferencia del elaoesteárico en la presencia del grupo CO en el carbono 4.
*** El ácido cetoleico, isómero del erúcico, tiene su insaturación en el carbono 11.

– La presencia de algún *grupo polar* en la cadena grasa, cual el OH en el ácido ricinoleico, principal componente del aceite de ricino y del de pepita de uva, o de un grupo CO en el ácido licánico.

– Las isomerías de situación del doble enlace y las de tipo cis-trans como la que se da en el ácido oleico.

b) La glicerina puede estar mono, bi o triesterificada por los ácidos grasos, aunque lo más frecuente es la triesterificación, que es el grado máximo de esterificación. Por su parte, los di– y triglicéridos pueden ser holo– o heteroglicéridos, según sean iguales o distintos, respectivamente, los radicales ácidos unidos a una misma molécula de glicerina. Las grasas naturales están constituidas principalmente por heteroglicéridos.

Los más frecuentes son el palmítico, esteárico, oleico y linoleico. En los aceites de peces abundan los muy insaturados (cuplanodónicos). Los sebos animales son ricos en palmítico y esteárico. La tabla 19.2 recoge la composición cuali y cuantitativa de algunas grasas importantes:

19.3 EXTRACCIÓN DE LAS GRASAS

El método de extracción industrial adecuado a cada grasa depende principalmente del material a extraer.

La extracción de las grasas animales del tejido graso se lleva a cabo en un triturador, en donde el producto bruto se reduce a trozos de aproximadamente 1 cm; simultáneamente se inyecta vapor en la masa, lo que eleva su temperatura a 50°C. La emulsión resultante, grasa fundida/agua, se bombea a una centrífuga, de donde se obtiene el grueso del sebo. Con anterioridad, se retira la fracción sin fundir o "residuo seco", que puede ser objeto de aprovechamiento.

Tabla 19.2 Composición en ácidos grasos de algunas grasas (%).

	Vegetales			Animales
Ácido	**Aceite de oliva (no secante)**	**Aceite de soja (semisecante)**	**Aceite de linaza (secante)**	**Grasa de cerdo**
Mirístico	<1,2	<0,3	-	<1
Palmítico	7-15	2-11	4-7	26-32
Esteárico	1-3,5	2-6	2-8	12-16
Aráquico	<0,3	<1	<1	-
Lignocérico	-	-	<0,5	-
Miristoleico	-	<0,1	-	<0,3
Palmitoleico	-	<0,4	-	2-5
Oleico	70-86	17-57	12-38	41-51
Linoleico	4-15	28-57	4-27	3-14
Linolénico	-	2-10	25-65	<0,1
Araquidónico	-	-	-	0,5-3

Del procesado de 1000 kg de grasa de matadero se extraen de 650 a 700 kg de sebo por 100–120 kg de residuo seco. Si el contenido en grasa del residuo seco o "chicharrón cárnico" es lo suficientemente alto —puede llegar hasta el 40% en peso—, se procede a su agotamiento mediante el tratamiento en autoclave agitado seguido de una extracción con lipodisolventes. El disolvente se recupera por destilación. Por otra parte, el destino de la grasa extraída obliga a recuperar también el disolvente que haya podido retener. Para ello, se somete a una inyección de vapor, el cual arrastra el disolvente restante.

La sustancia grasa de los huesos, entre un 12 y 18% en peso, se separa en dos fases: molienda y extracción con disolventes volátiles (nafta o benzol) en fase de vapor. Al igual que antes, el disolvente se separa por destilación y por inyección de vapor en lo que se refiere al retenido por la grasa producto.

Las *semillas vegetales* conviene descortezarlas y luego triturarlas, y los frutos –aceitunas, por ejemplo– se lavan previamente y después se prensan.

En el caso de la aceituna, la extracción se efectúa en varias etapas sucesivas:

1) Prensado en frío, que origina un aceite "virgen" de óptima calidad, de alta cotización culinaria, supuesto que el fruto esté en buenas condiciones.
2) Prensado en caliente, que suministra un aceite de segunda categoría, apto también como comestible.
3) Tratamiento del orujo resultante con disolventes —hidrocarburos, tricloroetileno, sulfuro de carbono o mezclas—. Este aceite se destina a usos industriales. Se le llama, a veces, "aceite al sulfuro", aludiendo al disolvente.

En la expresión se obtiene, junto al aceite, un líquido acuoso llamado "alpechín", constituido por las aguas de vegetación unidas a las de lavado y procesado; contiene además tejidos de la pulpa de las aceitunas y aceite en emulsión muy estable. Se trata de uno de los efluentes residuales de mayor carga contaminante en cuanto a materia orgánica se refiere: los métodos clásicos originan vertidos con una DBO_5 de hasta 90 000 mg/l, mientras que en los actuales, continuos, este valor se sitúa sobre los 40 000 mg/l.

Normalmente, la depuración se limita al almacenamiento del vertido en balsas de aeración natural. Este procedimiento, además de no ser muy eficaz, puede dar lugar a la contaminación de las aguas subterráneas. La tendencia actual presenta dos vertientes: aprovechamiento del subproducto en distintos campos (como fertilizante, en el compostaje, en la preparación de piensos y como substrato en la obtención de productos de fermentación) y desarrollo de sistemas de depuración al efecto (incineración, concentración térmica, ultrafiltración, ósmosis inversa, floculación, flotación, tratamientos biológicos, etc.).

19.4 REFINO DE LAS GRASAS

Según el estado de conservación de la materia prima—muy propicia a la fermentación y consiguiente alteración de sus constituyentes—, el sistema de extracción utilizado y el grado de agotamiento alcanzado en el mismo, aparecerán en la grasa cantidades más o menos apreciables de sustancias tales como:

a) *Materias sólidas libres:* pequeñas partículas de semillas, si es el caso, y harinas muy finas, insolubles.
b) *Sustancias sólidas en estado coloidal*: mucílagos, fosfátidos, pectinas, proteínas, resinas, etc.
c) *Sustancias colorantes*: clorofilas y otros pigmentos.
d) *Sustancias odorantes*: aldehídos, cetonas, óxidos y ácidos de bajo peso molecular, procedentes todas ellas de la oxidación de las cadenas de ácidos gra-

sos. También contribuyen al olor la presencia de hidratos de carbono insaturados.

e) *Ácidos grasos libres*: provenientes de la hidrólisis y del desdoblamiento enzimático —a cargo de las lipasas— de las grasas.

El objeto del refino es eliminar en mayor o menor medida estas sustancias extrañas que perjudican el color, el olor y el sabor (acidez) del aceite[1].

La *deslecitinación* o separación de los fosfátidos suele ser un proceso común a todo refino, dado que su presencia origina decantaciones durante el almacenamiento de la grasa bruta, además de conferir al producto final una gran inestabilidad, facilitando la formación de espumas al calentar el aceite. El tratamiento consiste en una coagulación-precipitación con agua a 80°C y posterior centrifugación.

La eliminación de fosfátidos no se puede circunscribir únicamente a las distintas secuencias del refino, donde de hecho también tiene lugar, por cuanto que ello se traduciría en una notable merma del rendimiento global del mismo. El refino, por tanto, complementa su separación.

Por otra parte, se ha de recordar que la lecitina tiene en la actualidad una amplia gama de aplicaciones como emulsionante (industria de la margarina y del chocolate), estabilizante (industria de bebidas), dispersante (industria de pinturas) y homogeneizante (industria textil y farmacéutica).

Las materias sólidas citadas en *a*) se separan (*desfangando*) antes del almacenamiento del aceite a tratar mediante una centrífuga con descarga intermitente de las impurezas. Las sustancias del apartado *b*) también son responsables de la turbiedad del aceite. Su eliminación —*desgomado*— se lleva a cabo por coagulación de la dispersión coloidal con ayuda o no de un floculante. Superados los métodos discontinuos con H_2SO_4, que en ocasiones daban lugar a la sulfonación irreversible del aceite, HCl o vapor de agua en presencia de NaCl en disolución, el desgomado se realiza en continuo a 65-75°C con agua o disoluciones sumamente diluidas de ácidos (fosfórico, oxálico, cítrico, etc.) como agentes floculantes.

El procedimiento se completa con la decantación o centrifugación del sólido precipitado. El aceite se lava con agua hasta neutralidad. Cuando la separación de ácidos libres es de tipo químico, la neutralización del aceite resultante del desgomado se efectúa por saponificación con hidróxido sódico.

Es importante respetar el intervalo de temperaturas citado para esta operación; por debajo de 65°C la viscosidad del aceite es demasiado elevada, mientras que por encima de 75°C se favorece la solubilidad de las gomas que se pretenden separar.

La *decoloración* de las sustancias del grupo *c*) requiere una deshidratación previa del aceite. Para ello, se trata, ya sea en continuo o por cargas, a 60-80°C y 50-70 mm de Hg, para luego proceder a su decoloración a 100-110°C, por adsorción sobre tierras o carbón activo durante aproximadamente 30 minutos.

Para separar las sustancias del grupo *d*) —olor y sabor— se aprovecha la gran diferencia de volatilidad entre los glicéridos y sus productos de degradación, precisamente los responsables de las propiedades citadas. La separación, *desodorización* en este caso, se realiza por arrastre con vapor de agua.

[1] La referencia se ha hecho al caso más exigente, que es el de los aceites comestibles. También son importantes el color, la acidez y la transparencia en los aceites para barnices y pinturas (secantes).

La temperatura no debe ser elevada —de hecho se opera a vacío (200-230°C a 4-6 mm de Hg)— para evitar la destilación parcial de glicéridos, fenómenos de polimerización o hidrólisis de parte de la grasa. La baja presión también está justificada por otras razones: de lo contrario se aumentarían los riesgos de oxidación atmosférica del aceite caliente y de hidrólisis por efecto del vapor. Un tiempo de desodorización superior a 3 horas da lugar, por su parte, a la aparición de fenómenos de polimerización, asociados a su vez al deterioro del color del aceite refinado[1].

La eliminación de las materias del apartado *e*) —ácidos grasos libres— se basa en tres propiedades diferenciales del ácido libre respecto a los glicéridos: reactividad (neutralización química), volatilidad (neutralización física) y polaridad (neutralización físico-química).

1. *Diferente reactividad* de los ácidos grasos y los ésteres. Esta actividad se manifiesta, por ejemplo, ante las disoluciones de sosa diluida, que pueden neutralizar el ácido libre sin saponificar la grasa neutra. La adición de sosa forma, pues, jabón —sal sódica— con el ácido libre; el jabón formado, insoluble, absorbe colorantes y odorantes, lo que contribuye al refino. Pero hay el inconveniente, si la acidez inicial es elevada, que el mucho jabón formado favorece la aparición de emulsiones y el arrastre de grasa neutra en cantidad. Esto último impone una extracción posterior del jabón con disolvente (benzol).

Otra manera de aprovechar la diferente actividad reactiva de los ácidos libres consiste en esterificarlos con glicerina, con lo que el ácido se recupera en la forma más noble posible, como glicérido. La operación es catalítica (C activo, MgO, Sn coloidal, NO, HCl, etc.). Este procedimiento se utiliza pocas veces, porque no es frecuente que la deficiencia de un aceite se deba sólo a la presencia de ácidos grasos libres. Cuando éstos existen en cantidades que justifiquen la citada "neutralización sintética" es porque el proceso de enranciamiento ha sido demasiado intenso, y hay que pensar entonces en una desodorización, que como se verá en el siguiente párrafo es también desacidificante.

2. *Diferencias de volatilidad*. Como la temperatura perjudica a la grasa, el proceso de separación por volatilidad se practica en vacío y con arrastre mediante vapor inerte (H_2O, C_6H_6, etc.). Es el método introducido por WECKER. Al tiempo que se desacidifica el aceite, se desodoriza, pues las sustancias odorantes del aceite ya se vio que son de peso molecular aún menor que los ácidos grasos. Si la operación se prolonga mucho la grasa se colorea por descomposición seguida de polimerización. Como en el craqueo —con el que esta descomposición guarda semejanza— el factor controlante es la intensidad del tratamiento —producto del tiempo por la temperatura—. De ahí, al igual que en el craqueo, el beneficioso efecto del vapor de agua. La destilación se practica ventajosamente por sistema "flash", para reducir la intensidad acortando el tiempo.

La destilación molecular se ha propuesto también como medio de separar los ácidos grasos de los glicéridos. En realidad, esta técnica puede recoger en fracciones separadas: materias volátiles (aldehídos, etc.); las vitaminas y principios antianémicos; los ácidos grasos; los glicéridos no saturados; los glicéridos saturados (los menos volátiles).

3. *Diferencias de polaridad*. La diferencia de polaridad se traduce en distinta solubilidad de los ácidos libres y los glicéridos en ciertos alcoholes como el metílico y el etílico. Estos disuelven los ácidos grasos, pero no son disolventes de la grasa neutra, en cierto dominio de bajas temperaturas. La dificultad de estos métodos es que a medida que el alcohol se carga de ácido graso, esta disolución sí disuelve a la grasa neutra. Por eso su campo de aplicación es limitado y en el mejor de los casos su empleo se limita a la desacidificación previa de aceites de orujo, por ejemplo, con más de 25 % de ácido libre, para rebajarla a un 7 % —que parece ser el límite económico de desadificación por disolventes–, completando luego la eliminación del ácido libre con NaOH, que es la técnica insustituible cuando la acidez no es superior a un 10 %.

[1] Los datos reseñados se refieren al proceso en continuo.

Como luego se verá, el mejor proceder cuando los aceites son muy ácidos es desdoblarlos totalmente en ácidos grasos y glicerina, beneficiando ambos productos por separado.

Una operación más del refino suele ser el "desmargarinado" o "*winterización*" de los aceites comestibles. Consiste en enfriarlos a temperatura conveniente (5°C, por ejemplo) y filtrar la fracción de estearato que precipita por su alto punto de congelación. Así se evita que el aceite se enturbie en los escaparates, en invierno, y se perjudique su presentación. En algunas ocasiones, el aceite se mezcla con un disolvente (metanol) para facilitar su bombeo, cristalización fraccionada de la "margarina" al enfriar y filtración. El disolvente se recupera por destilación. La operación es conceptualmente análoga al desparafinado de fracciones petrolíferas destinadas a la preparación de aceites lubricantes.

19.5 IDENTIFICACIÓN DE LAS MATERIAS GRASAS

Hay numerosas pruebas de laboratorio para la identificación de estos productos con fines técnicos y comerciales, según normas[1]. Entre estas pruebas están:

– El *índice de saponificación* (UNE 55012), que indica los miligramos de potasa consumidos por gramo de materia grasa. Es una sencilla volumetría que da idea de la proporción de glicéridos en el total. La saponificación se hace con exceso de KOH alcohólica, cuya fracción no fijada se valora con HCl (fenolftaleína).

– El *índice de acidez* (UNE 55011) es muy parecido al anterior, pero la operación se practica en frío de manera que el álcali reactivo sólo reaccione con los ácidos libres.

–El *índice de yodo* (UNE 55012/3) indica la proporción de dobles enlaces en los radicales ácidos constituyentes de la grasa, y se mide por los miligramos de yodo que fijan por adición en 100 mg de grasa. Se practica provocando la adición del yodo con exceso de reactivo y valorando volumétricamente el yodo no fijado. Se considera que un índice de yodo inferior a 100 es propio de grasas no secantes; superior a 170, de aceites secantes, y entre uno y otro están los aceites semisecantes.

– Otros índices de interés son: el de *hidroxilo* (UNE 55014), que mide la presencia de grupos OH; el de *dienos*, que informa sobre la existencia de dobles enlaces conjugados; y el de los *ácidos volátiles*[2].

– La identificación de los ácidos grasos constituyentes se practica hoy con cierta facilidad mediante cromatografía gaseosa (UNE 55037). Otros procedimientos de separación de ácidos grasos son la cristalización fraccionada y la rectificación de los ésteres metílicos. Por destilación molecular también se han conseguido separaciones de ácidos no saturados y saturados de igual número de átomos de carbono, y de unos y otros de diferente número de átomos de carbono.

[1] Las normas españolas, UNE, están editadas por la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).

[2] En estos dos casos se siguen las normas de la American Oil Chemist Society. Official and Tentative Methods Ka 12-55 (dienos) y Cd 5-40 (ácidos volátiles solubles e insolubles).

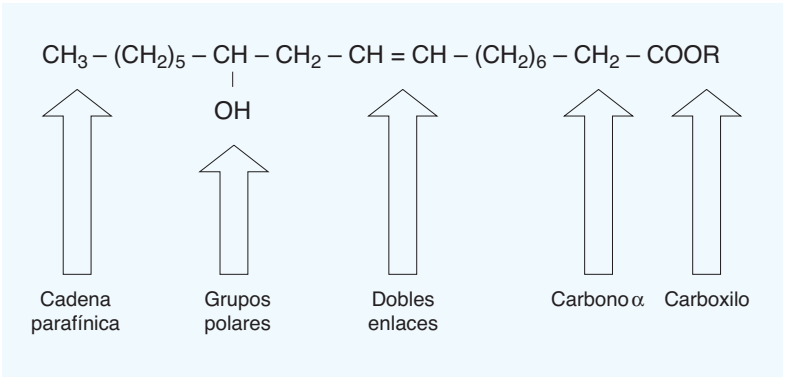


Figura 19.1 Esquema arbitrario de una molécula grasa, indicativa de la localización de las zonas de reactividad que son base de aplicaciones prácticas.

19.6 BENEFICIO QUÍMICO-INDUSTRIAL DE LAS MATERIAS GRASAS

Se prescinde de su estudio como materias alimenticias y de su empleo como lubricantes, suavizantes de cueros y textiles, etc., donde su aplicación no implica transformación química.

Para el mejor orden de exposición se basará ésta en la consideración de una molécula de ácido graso cual la representada esquemáticamente en la figura 19.1, en la que el grupo R representa el resto de un triglicérido, de un diglicérido, de un monoglicérido o un átomo de hidrógeno.

Los grupos funcionales que dan pie a la obtención de sustancias derivadas del glicérido son, como se indica en la figura: el grupo carboxilo, el carbono metilénico en posición alfa con el anterior ——por su especial reactividad—, la presencia de uno o más dobles enlaces, y la existencia en la cadena de otros grupos reactivos, como el OH. En este panorama estructural se basan tanto las aplicaciones pasadas y clásicas de las grasas como las que modernamente se van logrando para importantes materias primas.

A continuación se pasa revista a las de mayor relieve de valor actual: Primero, las que tienen por base el grupo –COOH (19.6.1); luego, las que aprovechan la insaturación de la cadena grasa (19.6.2); después las derivadas del grupo OH en la cadena grasa del aceite de ricino (19.6.3); y por último, la moderna aplicación de sustituir los H por F para obtener productos fluorocarbonados (19.6.4).

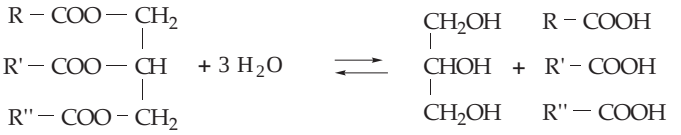
19.6.1 Transformaciones basadas en el grupo carboxilo solo

Son las siguientes:

1) Desdoblamiento de las grasas sin saponificación y con saponificación.
2) Interesterificación e intraesterificación.
3) Hidrogenación del COOH para obtener alcoholes grasos.
4) Obtención de cloruros de ácidos, amidas y ésteres de ácidos grasos.
5) Obtención de ésteres vinílicos de ácidos grasos.

19.6.1.1 Desdoblamiento de grasas (no saponificación): obtención de glicerina y ácidos grasos

La reacción general de desdoblamiento es la hidrólisis:



que por operar con exceso de agua resulta prácticamente como monomolecular. El producto de la reacción es una capa acuosa que lleva en disolución la *glicerina* y otra aceitosa que contiene los *ácidos grasos*.

> Como la recuperación posterior de la glicerina implica la separación y evaporación de gran parte del de la capa acuosa, el exceso de agua ha de responder a un óptimo económico determinado por los costes de evaporación, que crecen con la cantidad de agua, y el rendimiento del desdoblamiento, que disminuye al hacerlo el exceso de agua en el primer miembro de la ecuación de equilibrio. Este compromiso se alcanza normalmente entre los siguientes límites: 88 a 92% de desdoblamiento y 7 a 10% de glicerol en las aguas glicerinosas.

La dificultad de la reacción radica en la inmiscibilidad del agua y la grasa a desdoblar. Todo lo que contribuya al más íntimo contacto de los reactantes favorecerá a la reacción: agitación, temperatura, presión y catalizadores que provoquen acciones superficiales tendentes a que el agua moje la grasa. Esto explica las diversas variantes o direcciones de trabajo que existen para el desdoblamiento de las grasas, que se estudian en las secciones siguientes.

El grado de desdoblamiento alcanzado se mide por el cociente entre el índice de acidez y el índice de saponificación del producto de la reacción.

Los productos de desdoblamiento son: aguas glicerinosas, de las que se obtiene la glicerina concentrándola por evaporación-destilación, y ácidos grasos (o jabón) que se destinan a la fabricación de jabón o se separan para su empleo en variadas aplicaciones (véase la tabla 19.3). La separación de los distintos ácidos grasos constituyentes de una grasa se realiza: *a*) por enfriamiento, para que cristalicen los de carácter saturado, y subsiguiente filtración; *b*) por destilación-rectificación, a presión reducida[1], y *c*) por destilación molecular.

Hay cuatro direcciones de trabajo para el desdoblamiento de las grasas con fines industriales:

- Sin presión, forzando la hidrólisis con ácido y catalizador (método de Twitchell).
- Con presiones medias y activando la hidrólisis por adición de cal (precatalizador).
- Por hidrólisis a alta presión y sin catalizador.
- Desdoblamientos con producción de jabón (saponificación).

[1] Repárese en lo ya apuntado para los procesos de refino de neutralización física y desodorización.

Tabla 19.3 Aplicaciones de los ácidos grasos (Lurgi).

Aplicación	$C^{=}_{22}$	$C^{=}_{22}$–$C^{=}_{20}$	C_{18}	$C^{=}_{18}$	C_{16}	C_{14}	C_{12}	C_{10}	C_{8}
Jabones y tensoactivos			×	×	×	×	×		
Cosméticos. Productos farmacéuticos			×	×	×	×	×	×	×
Productos textiles (suavizantes y tensoactivos)			×	×		×	×		
Pinturas y barnices		×	×	×	×			×	×
Caucho			×	×		×		×	×
Velas y ceras	×		×	×					
Desinfectantes e insecticidas				×				×	×
Plásticos (resinas alquídicas)		×	×	×			×	×	×
Papelería			×	×					
Lubricantes			×	×					
Emulgentes, agentes de flotación		×	×	×	×		×	×	×

Método Twitchell (método ácido).
El método ácido fuerza la hidrólisis con adiciones <1 % H_2SO_4; para favorecer el contacto se añade también a la dispersión agua/grasa pequeñas cantidades de un "reactivo" emulgente cual el ácido oleiconaftalinsulfónico que tiene una estructura dífila: el naftaleno hace de puente entre dos grupos contrarios, uno liófilo—el sulfónico— y el otro lipólifo —la cadena del oleico—. Se opera a ebullición por inyección de vapor, sin presión, en grandes cubas abiertas.

> Después de varias horas de cocción se alcanza un desdoblamiento del 85 %; se dejan separar las capas acuosas y grasa, se retira aquélla purgando la cuba por su parte inferior y se conducen las aguas glicerinosas al taller de evaporadores para extraer la glicerina. La grasa que queda en la cuba se mezcla con más agua y se hierve otras tantas horas, hasta alcanzar un 95 % de desdoblamiento. Separadas con aguas como antes, estas segundas se guardan para incorporarlas a la operación del desdoblamiento subsiguiente y no perder la poca glicerina que llevan, y los ácidos grasos se lavan en la cuba, a ebullición, para eliminar la acidez, y por fin se envían al taller de destilación y separación, si es el caso.

El método Twitchell es barato de instalación, pero consume mucho vapor, es lento y no siempre da productos de la pureza deseable, por los restos del reactivo que les acompaña.

Método alcalino
A la mezcla grasa y agua se le añade un 2 % de cal u óxido de cinc y se trata a 170°C en un autoclave con inyección de vapor vivo, para agitar. La cal o el cinc se atacan por las primeras cantidades de ácidos grasos producidas y forman jabones que ac-

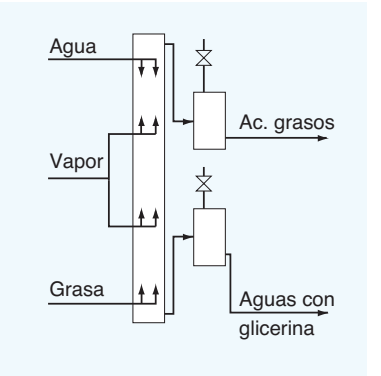


Figura 19.2 Procedimiento Emery-Colgate para desdoblamiento continuo de grasas.

túan como "reactivo" emulgente. Los productos se separan en centrífuga y los ácidos grasos se liberan del jabón cálcico que retienen lavándolos con agua sulfúrica.

Este método es más caro de instalación que el Twitchell, pero ahorra mucho vapor y tiempo, y da productos más puros.

Se tiende a emplearse en combinación con el Twitchell: la capa grasa resultante de la primera ebullición Twitchell se destila para separar y recuperar la mayor parte de los ácidos grasos que contiene, y el residuo de la destilación se trata en autoclave para completar el desdoblamiento.

Métodos de alta presión.
Se han ideado para grandes producciones. Son continuos. No emplean catalizador, por lo que la pureza de los productos es mejor, y menos laborioso el acabado de calidad. La figura 19.2 es un esquema muy simplificado del método Emery-Colgate, cuyo órgano esencial es una columna (25 m de altura y 1 m de diámetro) en la que se inyecta vapor, grasa y agua a unas 60 atm. El desdoblamiento llega al 99 %, con tiempos de residencia de dos horas.

Otro método del mismo tipo, pero que necesita aún menores tiempos de residencia para operar a mayor turbulencia es el Dow, en el que la calefacción de la emulsión agua/grasa se efectúa en retorta tubular, y los productos de la reacción se separan por "flashes" sucesivos al descomprimir escalonadamente.

Los métodos actuales se basan en el principio mostrado en la figura 19.2; las mejoras vienen dadas por la operación en baterías de 4 a 6 columnas, más que por la modificación de las condiciones de trabajo. La grasa y el agua entran en sucesivas columnas en contracorriente. La temperatura de operación, 225 a 230°C, se mantiene por inyección de vapor de alta presión (30 atm).

Dadas las características del mercado del desdoblamiento de grasas, discutidas más adelante en relación a su incidencia sobre la producción de jabón, la operación se suele efectuar en continuo, lo que lleva consigo una serie de ventajas, resumidas en la tabla 19.4.

Tabla 19.4 Datos comparativos entre plantas de desdoblamiento de grasas.

Hidrólisis	Discontinua	Continua
Grado de desdoblamiento (%)	88-90	99
Concentración de glicerol (%)	7-10	12-16
Capacidad (t/día)	36	80-90
Operarios diarios	6	3
Consumo de vapor (kg/t)	1000	800

Desdoblamientos con producción de jabón (saponificación).
Una industria tan antigua e importante como esta del jabón no es raro que disponga de numerosas técnicas para cubrir su objeto. Las que subsisten actualmente es por su aptitud para recuperar en buenas condiciones de precio, cantidad y calidad la glicerina subproducto. De todas ellas, la más general y representativa es el procedimiento marsellés, que consta de cuatro fases: empaste, relargado, lavado y cocción.

1. Empaste: La grasa se hace reaccionar en la caldera de cocción con lejía de sosa de concentración adecuada (≈23 % de NaOH)[1] y en cantidad ligeramente inferior a la necesaria para la saponificación total. Se calienta con vapor, para hervir la masa el tiempo necesario.
2. Relargado: Se adiciona a la caldera NaCl, con lo que su contenido se separa en dos fases; una de ellas la forman el "jabón de grano" más la grasa no saponificada, y la otra es el agua glicerinosa, que se separa por el fondo y por evaporación-destilación se recupera de ella la glicerina. Esta recuperación se perturbaría si las aguas llevaran sosa, por eso el álcali se pone en defecto en la operación de empaste y por eso el jabón en grano contiene aún grasa sin saponificar.
3. Lavado: Se efectúa por adición de agua de sal. Las aguas resultantes llevan glicerina y se utilizan en el empaste siguiente.
4. Cocción: La mezcla jabón + grasa que queda en la caldera se trata con nueva lejía de sosa y se hierve con vapor para completar la saponificación; se forma así más jabón de grano en el seno de una "sublejía" rica en sosa, por lo que se emplea en el empaste siguiente.

Otro método de saponificación —practicado en España en gran escala— es el de Krebitsch, que opera también en cuatro etapas:

1. La grasa se saponifica con agua de cal, para dar jabón cálcico, insoluble, y aguas glicerinosas muy puras.
2. Se deja madurar la masa para completar la reacción. Se separan finalmente las aguas glicerinosas para beneficiarlas. Obsérvese que no llevan NaCl, porque no hay relargado.

[1] Cuando la concentración es demasiado elevada se forman grumos de jabón —"se corta" la carga— y la saponificación no progresa debidamente. Si la concentración de sosa es baja, se forma jabón "gomoso", floculento, la caldera se espesa. Estos fenómenos pueden ocurrir también por falta de agitación, dado que las calderas son de varios centenares de metros cúbicos de capacidad, por lo que es difícil conseguir la homogeneidad de su contenido.

3. Se lava el precipitado de jabón cálcico con agua, para agotar el contenido en glicerina. Si esta extracción S-L se efectúa en contracorriente, la concentración de estas aguas de lavado puede hacer interesante su aprovechamiento.
4. Se hierve el jabón cálcico con NaOH para obtener solución de jabón de grano y precipitado de Ca CO_3, que se separa por la parte inferior de la cuba.

El desdoblamiento con producción de jabón no tiene justificación cuando las grasas son de gran acidez libre, cual ocurre frecuentemente con los aceites de orujo. En estos casos está más indicado el desdoblamiento conducente a ácidos grasos y fabricar el jabón partiendo de éstos y sosa, simplificándose la obtención del jabón por prescindir del relargado, lavado y doble cocción —aunque se complica con el desdoblamiento, naturalmente—.

La producción de jabón se lleva a cabo de forma discontinua, por lo general. Hay, sin embargo, métodos continuos, como el de Mazzoni, en el que los *ácidos grasos* y la lejía, ambos precalentados, se mezclan en flujo mediante sendas bombas dosificadoras. La mezcla se envía a recipientes de volumen suficiente para el tiempo de residencia necesario, y por fin se separan el jabón y la lejía, en centrífugas.

Las aplicaciones prácticas de los jabones se basan en su capacidad de reducir la tensión superficial del agua, fenómeno que determina las propiedades detergentes (del latín *detergere*, lavar), mojantes, dispersantes, emulgentes y espumantes de las disoluciones acuosas diluidas del jabón (véase, más abajo, Materias tensoactivas).

En España se fabrican los jabones, generalmente, a partir de los ácidos grasos y no de las grasas. El minifundismo de nuestra industria jabonera hace irrentable la recuperación de las aguas glicerinosas obtenidas en pequeña escala. Por eso se concentra el desdoblamiento de las grasas y la recuperación de la glicerina en unos pocos industriales que manejan grandes cantidades de materia prima. El gremio de desdobladores suministra ácidos grasos a los pequeños fabricantes para que elaboren el jabón. La economía de escala y el valor de la glicerina recuperada hace que los ácidos puedan ser ofrecidos por los desdobladores a buen precio. La ley no impide fabricar jabón por saponificación directa; se limita a obligar a la recuperación de la glicerina.

Hasta ahora sólo se han citado los jabones sódicos, pero se fabrican también como materias para lavado los jabones potásicos que son más activos —y más caros— que los sódicos, especialmente a temperaturas bajas. También se fabrican los de amonio y los de trietanolamina, de más alto pH.

Por lo que se refiere a los ácidos grasos de jabonería son válidos, por su solubilidad adecuada, los de C_{10} a C_{20}. El "título" de un ácido graso aumenta con su punto de fusión; el título, pues, es tanto más alto, tanto mejor, cuanto más átomos de carbono tiene el ácido graso y cuanto más saturado es. A temperaturas ordinarias, no obstante, los jabones oleicos dan buenos resultados.

La solubilidad y la estabilidad de las disoluciones de jabón se perjudican por los pH altos o bajos frecuentes en operaciones textiles, y por los cationes contenidos en las aguas duras que forman sales cálcicas y magnésicas insolubles. Además los jabones tienden a ser retenidos por las fibras, por adsorción, resistiendo a los aclarados más enérgicos; después la parte grasa del jabón adsorbido se enrancia y origina en las telas o ropas almacenadas un olor desagradable y color amarillento. Todas estas limitaciones técnicas han podido ser salvadas por el amplísimo repertorio de detergentes sintéticos, obtenidos con materias primas petrolquímicas —en su mayor parte— a precio muy competitivo, lo que ha determinado su creciente implantación en el mercado en detrimento de los jabones.

Materias tensoactivas

Los jabones son las materias tensoactivas conocidas de más antiguo y cuya estructura ha servido de pauta para la obtención de los tensoactivos modernos, de más amplio campo de aplicación que aquéllos.

En general, son tensoactivos las moléculas de naturaleza dífila —hidrófila e hidrófuga— por lo que dispersas en el agua tienden a disponerse en la superficie de la interfase agua-aire produciendo cambios físicos en la misma basados en la disminución de la tensión interfacial. Si la interfase es agua-aire, el descenso de tensión superficial facilita la formación de espuma, al agitar; si la interfase es agua-aceite, se producirán emulsiones; igualmente se explica la facultad de los tensoactivos para mantener a los sólidos dispersos en el agua o para facilitar el mojado de los mismos por las disoluciones acuosas que contienen tensoactivos. Análogamente, limpiar es separar de la piel o de un tejido la suciedad[1] que tiene adherida y en ello intervienen decisivamente las moléculas dífilas (véase la figura 19.3).

Aunque las propiedades citadas —espumabilidad, emulsibilidad, mojabilidad, detergencia— tienen por base la capacidad de las moléculas dífilas de rebajar la tensión interfacial, este descenso no puede utilizarse como medida práctica de tales propiedades, pues aunque todos los tensoactivos participan de dichas propiedades, la distinta estructura molecular y el carácter más o menos acusado de los grupos activos determinan diferencias grandes entre unas y otras moléculas.

Generalmente se llama a los tensoactivos detergentes, quizá porque en la acción de los agentes de lavado o detergentes entran en juego todas las propiedades citadas: la suciedad debe ser *mojada*, *emulsificada* la grasa y *disperso* el polvo que la forma, y la *espuma* se encargaría de arrastrar estas impurezas.

Hay veces que molestan algunas de estas propiedades. Por ejemplo, en el tensoactivo que se añade a un baño de colorante para teñir una pieza de tela nos importa especialmente la capacidad mojante —humectante— que facilite una inmediata y completa impregnación y, con ella, un teñido regular, pero está contraindicada la espumabilidad, que sería un contratiempo. En cambio, un jabón de tocador, una pasta dentífrica o un "champú" deben llevar un buen espumante, aunque sólo sea por efectos sicológicos.

Los jabones tienen una amplitud de constitución muy limitada, pues los ácidos grasos útiles al efecto, como ya se ha dicho, son los C_{12} a C_{18}; esto en cuanto a la parte hidrófoba —lipófila— de la molécula. La parte hidrófila no puede ser otra que el carboxilo salificado con los pocos cationes que dan sales acuosolubles con los ácidos grasos: las alcalinas, las amónicas y, más recientemente, las etanolaminas. Además de estas limitaciones de constitución de los jabones están las de uso, ya comentadas. De ahí que la moderna industria de detergentes (materias tensoactivas, en general) haya tratado de superar esas limitaciones modificando ambas partes de la molécula dífila. Así se han conseguido efectos de mayor especifidad e intensidad, y se ha ampliado enormemente, en pocos años, el repertorio de tensoactivos.

Los grupos lipófilos utilizados son cadenas hidrocarbonadas de mayor o menor longitud, procedentes de los ácidos grasos o de los HC del petróleo.

Los grupos hidrófilos empleados son varios; se relacionan a continuación algunos muy importantes en orden de mayor a menor afinidad por el agua:

[1] La suciedad es de naturaleza compleja y muy variable. Generalmente es un amasijo de polvo y grasa; ésta es aportada por el sudor, por ejemplo, y es la que da consistencia y adhesividad al conjunto.

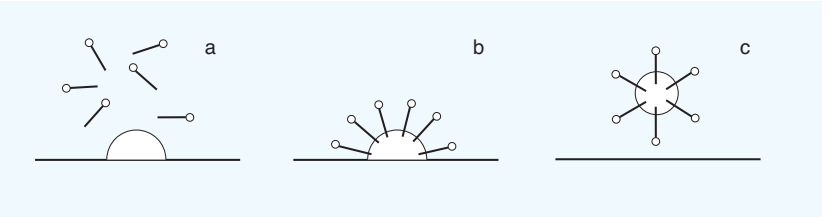


Figura 19.3 Acción detergente. Los iones detergentes dispersos en el agua (*a*) acaban por fijarse sobre la mota de grasa (suciedad) por su extremo hidrófobo (lipólifo) (*b*). Las cabezas hidrófilas "tiran" de la grasa dispersándola en el agua (*c*), pues el recubrimiento hidrófilo hace compatible el complejo con el agua.

Grupo liófilo	*ion activo*
$-O \cdot SO_3H$	$-O \cdot SO_3^-$
$-COOH$	$-COO^-$
$-SO_3H$	$-SO_3$
$-OH$	$-O^-$

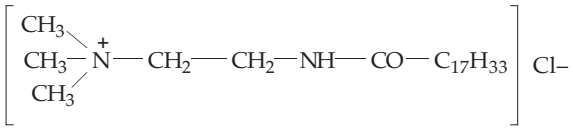
Al disociarse en el agua los productos de este tipo, el radical hidrocarbonado queda unido al anión activo, por lo que a estos detergentes se les llama *aniónicos*. Se comprende la posibilidad de obtener un gran espectro de productos tensoactivos aniónicos si se consideran las varias alternativas existentes para forzar más o menos al carácter hidrófilo, según el grupo, y también el hidrófobo que es modificable por la longitud de la cadena hidrocarbonada unida al ion activo. El efecto de un tensoactivo no depende sólo de la fuerza de sus grupos opuestos, sino también de la intensidad relativa de éstos. Los "detergentes" aniónicos son, con mucho, los más utilizados.

Si el radical hidrocarbonado no es lineal, los productos obtenidos no son biodegradables. Así, un jabón sódico presenta un tiempo de biodegradación de 1 a 2 h, la sal sódica del ácido dodecilbencenosulfónico, molécula tensoactiva muy utilizada, no se biodegrada hasta pasados varios meses. Por ello, a partir de 1975 comenzó a sustituirse su cadena hidrocarbonada ramificada por una lineal, lo que permite reducir este tiempo de biodegradación hasta 1 ó 2 días. En España, la legislación exige, para un producto tensoactivo aniónico, un 80% del porcentaje de biodegradación de un detergente patrón (Orden de 5 de septiembre de 1985, B.O.E. de 30 de octubre de 1985)[1].

[1] Parece establecido que el ataque de las bacterias se realiza en el carbono terminal más alejado del grupo liófilo, con formación de alquilhidroperóxidos que se transforman en alcoholes y posteriormente en ácidos, continuándose el ataque a la cadena por oxidación. La destrucción de la cadena se detiene cuando se alcanzan los átomos de carbono cuaternarios. En general, puede afirmarse que los tensoactivos de cadena lineal se degradan fácilmente, con basante más dificultad los de cadena ramificada, y si existe un carbono cuaternario al final de la cadena, el detergente en cuestión no es biodegradable.

La frontera en cuanto a detergencia entre un jabón y un tensoactivo aniónico no está claramente delimitada. Su denominación corresponde simplemente al origen de la materia prima utilizada en cada caso. Sin embargo, el empleo de jabones se encuentra en claro retroceso frente al creciente uso de detergentes. Esto se debe al gran número de formulaciones y aplicaciones que pueden tener los tensoactivos aniónicos. A pesar de lo expuesto, los jabones siguen cubriendo una importante parcela del mercado; además de ser excelentes detergentes, presentan una serie de aspectos a considerar: el precio y disponibilidad de las grasas animales es prácticamente independiente del precio del crudo de petróleo, son fácilmente biodegradables y su toxicidad se encuentra perfectamente establecida. Su principal inconveniente radica en su gran inestabilidad frente a aguas "duras", lo que limita en gran medida su capacidad detersiva.

Menos parecidos a los jabones y también menos importantes por su menor producción son los tensoactivos *catiónicos*, representados por sales de anomio cuaternario del tipo de las "sapaminas" cuyo constituyente esencial es del tipo:



Obsérvese que la parte —NH—CO—C_{17}—H_{33} es el radical amídico del ácido oleico —sapamina oleica—. La parte activa de la molécula corresponde aquí al *catión*. Estas sustancias son también bactericidas: su capacidad germicida es de 200 a 600 veces mayor que la del fenol. Al mismo tipo catiónico pertenecen otros tensoactivos de bases nitrogenadas, como la guanidina, o de bases no nitrogenadas, como ciertos compuestos de fosfonio.

Los tensoactivos catiónicos presenta la ventaja de ser compatibles con los *no iónicos* y los *anfóteros*. Al poseer en su parte hidrófila una carga positiva, se adhieren o absorben fácilmente en la mayoría de las superficies sólidas, cuya carga suele ser negativa. Entre los inconvenientes que ofrece su empleo, puede señalarse su incompatibilidad con los tensoactivos aniónicos, a excepción de los óxidos de amina. Por otra parte, su capacidad detersiva es muy baja y su coste de producción superior al de los tensoactivos aniónicos y no iónicos.

Hay también tensoactivos *no iónicos*, formados por una larga cadena HC, a uno de cuyos extremos se unen pequeñas cadenas portadoras de un grupo éter, débilmente hidrófilo, en número suficiente para equilibrar como convenga la hidrofobicidad de la cadena hidrocarbonada y asegurar la solubilidad en agua:

$$C_{12}H_{25}—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2OH$$

Además de estos tensoactivos polietoxilados, cuya parte lipófila puede estar constituida por alcoholes grasos, alquilfenoles o ácidos grasos, se utilizan también ésteres de sorbitano y alcanolamidas.

Los tensoactivos no iónicos constituyen un grupo de surfactantes de amplia y variada aplicación, no sólo en el campo de la detergencia sino en otros muchos sectores industriales. Son compatibles con todos los tipos de tensoactivos y se dispone de ellos como materia

activa completamente exenta de electrolitos. Son solubles en agua y disolventes orgánicos e incluso en hidrocarburos. En contrapartida, tienen poco poder espumante, aunque en ciertos casos esto representa una ventaja. Los derivados polietoxilados son muy sensibles a los cambios de temperatura, lo que afecta a su solubilidad en agua.

Por último quedan por citar los tensoactivos *anfóteros* que aunque no se utilizan a gran escala, son compuestos de gran interés al poseer en su molécula radicales de amonio cuaternario y grupos aniónicos tipo carboxilo, sulfonato o sulfato. Por lo tanto presentan características tanto de tensoactivo aniónico como catiónico.

Algunos de estos compuestos anfóteros proporcionan una excelente espumación, por lo que resultan sumamente apropiados para aplicaciones en champúes y productos para limpieza en seco. Otra propiedad de interés es su estabilidad en disoluciones fuertemente ácidas, de ahí su formulación en limpiadores ácidos. Por otra parte, indicar su buena compatibilidad con el resto de los tensoactivos. Resultan menos irritantes a nivel cutáneo y ocular que los demás tensoactivos, en especial aquéllos cuya estructura molecular está equilibrada, es decir, la acción de su grupo catiónico es equivalente a la de su grupo aniónico.

Aplicación de los detergentes

Los productos que se acaban de comentar, entre los que destacan por su enorme producción los aniónicos, especialmente los formulados a partir de la sal sódica del ácido dodecilbencenosulfónico lineal, se presentan en formas diversas y, generalmente, mezclados con otras sustancias de acción complementaria o sinérgica, *coadyuvantes* —llamadas "builders"—, y otros auxiliares.

Los "builders" más empleados son el pirofosfato tetrasódico ($Na_4P_2O_7$) y el tripolifosfato sódico ($Na_5P_3O_{10}$) para los productos de gran calidad, y el carbonato y el sulfato sódico para los detergentes llamados "simples"[1]; estos últimos abaratan la composición detergente, además de mejorar su actividad por alcalinización del medio y consiguiente precipitación de iones perjudiciales (Ca, Mg). Su acción "secuestrante" se centra más bien hacia los metales pesados (Fe, por ejemplo).

Por lo que respecta a los fosfatos, secuestrantes por excelencia, su uso se ha visto condicionado por aspectos ecológicos. Si bien sus productos de hidrólisis, ortofosfatos, carecen de toxicidad, su vertido da lugar al crecimiento desmedido e incontrolado de algas debido a un aporte excesivo de fósforo (en zonas urbanas puede suponer hasta el 70% del fósforo presente en las aguas residuales), lo que altera el equilibrio del sistema por sobrealimentación de ciertas formas de vida animal y vegetal (*eutrofía*)[2]. Los sustitutos propuestos se pueden clasificar atendiendo a su modo de actuación en tres grupos:

a) Secuestrantes por complejación de iones; el más utilizado es la sal sódica del ácido nitriloacético.

b) Precipitantes de iones en forma de sales por alcalinización del medio.

[1] La presencia del sulfato sódico es inevitable al obtener la sal sódica del ácido dodecilbencenosulfónico (molécula tensoactiva importantísima). La sulfonación del dodecilbenceno es el paso para crear el grupo liófilo. Esta sulfonación exige exceso de sulfúrico, caro de eliminar. Por eso, al salificar después de la sosa el ácido sulfónico aparece el sulfato sódico (un 60 %) que tiene las ventajas de: abaratar el compuesto activo al no gastarse en su purificación, diluirle para mejor dosificación y aprovechar el efecto coadyuvante del coproducto de la fabricación.

[2] Empleamos esta palabra en lugar del barbarismo *eutrofización*. El vocablo español sería, en puridad, *hipertrofía*.

c) Secuestrantes por intercambio catiónico. Entre estos últimos destacan los aluminosilicatos sintéticos de estructura zeolítica. Las zeolitas evitan la transferencia de pigmentos entre fibras y la redeposición de la suciedad sobre ellas. Sin embargo, poseen una capacidad de dispersión de la suciedad limitada.

Los detergentes exentos de fosfatos, hacia los que tiende el mercado, además de formularse con zeolitas, suelen incorporar agentes acomplejantes para complementar la acción secuestrante y reguladores de pH de tipo "simple".

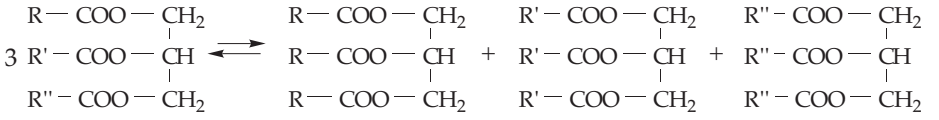
Los *auxiliares* se usan para detergentes domésticos. Destacan los blanqueantes fluorescentes. La luz azul que emiten compensa el tono amarillento de los tejidos usados, haciendo que aparezcan "más blancos" sin estar "más limpios". Los blanqueantes químicos actúan como oxidantes, mejorando la eficacia detersiva como aspecto secundario. Entre los agentes de antirredeposición, citar los dispersantes tipo carboximetilcelulosa, que impiden que la suciedad se redeposite sobre la tela. Por último, reseñar que existen otros auxiliares de presentación tales como perfumes, colorantes, suavizantes, etc.

Con fines domésticos, la mezcla se lleva industrialmente a forma de papilla que se seca por pulverización, lográndose una presentación de fácil manejo, disolución y dosificación.

La industria consume también grandes cantidades de tensoactivos. Piénsese el enorme gasto de detergentes que impone la limpieza y conservación de coches, vagones y otros medios de transportes; el derroche que implican los numerosos lavados —no menos de seis— que se necesitan en la industria textil desde el hilado de la fibra hasta el almacenamiento de la "pieza"; y las apreciables cantidades que han de consumirse en la limpieza de metales, preparación de superficies metálicas para el pintado, tratamientos ante-galvánicos, etc. Además del precio, eficacia y selectividad, para operaciones en gran escala importa mucho la capacidad del tensoactivo para actuar rápidamente.

19.6.1.2 Interesterificación (transesterificación)

Tiene por objeto reordenar la distribución natural de los ácidos grasos constituyentes de una grasa de forma que se obtengan hologlicéridos en la mayor medida posible; así, en líneas generales:



y de esta manera hacer posible la separación de los distintos hologlicéridos dado que sus propiedades resultan ahora más diferenciadas.

El proceso es catalítico. El rendimiento se mejora desplazando los equilibrios por enfriamiento o por destilación —ésteres metílicos— de manera que se eliminen del sistema los glicéridos menos fusibles o más volátiles, respectivamente, a medida que se producen.

Por estas técnicas se han conseguido resultados brillantes al eliminar gran parte de los radicales saturados de los aceites de peces, mejorando las características secantes. Igualmente, del aceite de coco se elimina la mayor parte de los radicales C_6 a C_{10} que contiene, por transesterificación con ésteres metílicos de los ácidos indeseados C_6 a C_{10} que perjudican el sabor y la estabilidad a la humedad del aceite de coco.

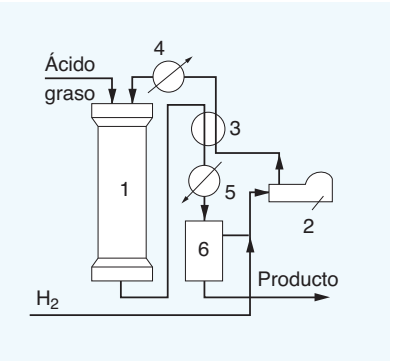


Figura 19.4 Obtención de alcoholes grasos por el método Dehydag.

En España se separa la grasa subproducto del cerdo ibérico (tabla 19.2) para aprovechar la fracción insaturada como aceite comestible y la saturada como componente básico de la margarina, de adecuada plasticidad y sin tendencias al "granado".

19.6.1.3 Hidrogenación del grupo carboxilo

A partir de los ácidos grasos o sus ésteres se obtienen "alcoholes grasos" por hidrogenación a alta presión (200-600 atm) y temperatura (250-350°C) y con catalizadores que faciliten el proceso principal e impidan muchas reacciones secundarias posibles[1]. La reacción principal se resume de esta forma:

$$R - COOR' + 2\,H_2 \longrightarrow R - CH_2OH + R'OH$$

Si R' es H, se obtiene el alcohol graso y agua; si R' es CH_3 al alcohol graso le acompaña metanol. Si la materia prima es el glicérido, el subproducto es la glicerina. Fácilmente se separan por destilación en vacío el alcohol graso y estos subproductos.

Los catalizadores son muy variados —hay una docena de procedimientos para esta hidrogenación—, pero en todos los casos se trata de compuestos de cobre y cromo. Con catalizadores adecuados se puede llevar la hidrogenación de una forma tan selectiva que se reduzca al carboxilo sin afectarse los dobles enlaces de los ácidos grasos o glicéridos de partida.

La figura 19.4 es un esquema simplificado del procedimiento Dehydag. La columna 1 trabaja a 300 atm y con excesos de H_2 de 50 a 500 veces, lo que obliga a su recirculación a través del compresor 2 y los cambiadores 3 y 4. El refrigerente 5 conduce los productos de la hidrogenación al separador 6 del que sale el H_2 para ser recirculado.

[1] Una reacción secundaria es la hidrogenación de los alcoholes para dar hidrocarburos. Otra, el craqueo. Otra, la isomerización de los ácidos grasos y alcoholes. Y otra, por fin, la esterificación de los alcoholes grasos recién formados con los ácidos grasos subsistentes, para dar ceras. En algún caso se ha aprovechado esta última reacción para obtener como producto final una cera que puede sustituir a la de abejas y a la de Carnauba en algunas de sus aplicaciones.

En instalaciones pequeñas se practica todavía la hidrogenación por el clásico método de Bouveault y Blanc, con sodio y alcohol —etanol o butanol—, del carboxilo de los ésteres de ácidos grasos:

$$R-COOR' + 4\,C_2H_5OH + 4\,Na \longrightarrow R-CH_2OH + R'OH + 4\,C_2H_5ONa$$

Los alcoholes grasos tienen gran importancia en la industria de sustancias tensoactivas. En tal sentido, por esterificación con sulfúrico dan el sulfato ácido correspondiente, cuya sal sódica es la molécula dífila soluble que rebaja grandemente la tensión superficial del agua, cual interesa a efectos de detergencia, etc.

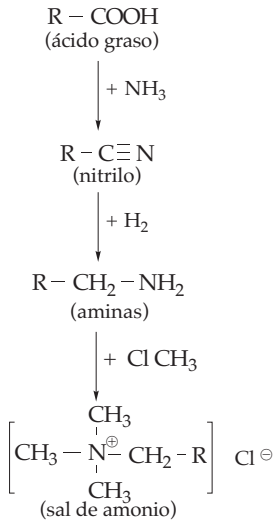
19.6.1.4 Obtención de nitrilos, aminas y sales de amonio cuaternario

A partir de los ácidos grasos es posible la serie nitrilos, aminas, sales de amonio cuaternario, que se comenta seguidamente:

Los *nitrilos* se utilizan como plastificantes de los cauchos al nitrilo, como lubricantes y como agentes de flotación en minería (espumante, colectores).

Las *aminas*, condensadas con nitrilo acrílico e hidrogenado el producto de la condensación, dan los "duomeens", distintos según el radical graso utilizado, y que se emplean como emulgentes para preparar el alquitrán de carreteras, como plastificantes de las resinas epoxi y como dispersadores de pigmentos. Tienen acción bactericida.

Las *sales de amonio cuaternario* son análogas a las "sapaminas" antes consideradas; son por tanto detergentes catiónicos con propiedades bacteriostáticas muy acusadas. En el mercado es conocido el producto "Triton K-60", donde R es $C_{11}H_{23}$.



La figura 19.5 representa un método de obtención de nitrilos y aminas grasas.

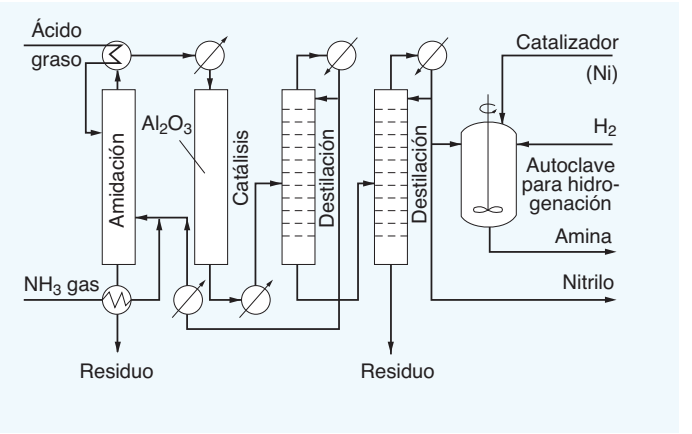


Figura 19.5 Proceso Armour para obtención de nitrilos y aminas a partir de ácidos grasos.

19.6.1.5 Obtención de cloruros de ácidos grasos, aminas y ésteres

Se preparan los cloruros de ácido por reacción del ácido graso con CL_3P, CL_2SO ó CL_2CO.

Los cloruros de ácidos grasos son agentes de síntesis muy apropiados para unir el radical graso a otra molécula. Destaca en ese sentido el bloqueo, por esterificación, de los OH de la celulosa ya tejida con cloruros de oleico o palmítico. El tejido así tratado resulta impermeable y de tacto agradable.

A partir de los cloruros de ácido graso se obtienen productos de gran interés como son, por ejemplo, los detergentes aniónicos llamados "igepones". Los hay de varios tipos. Así, condensando los cloruros de ácido con oxiácidos etilénicos sulfonados se obtiene el Igepon A:

$$C_{17}H_{33} - COO - CH_2 - CH_2 - SO_3Na$$

Nótese en esta molécula el bloqueo del grupo carboxilo graso y, tanto, la insensibilidad de estos detergentes a las sales cálcicas y magnésicas.

Condensado el cloruro de ácido con la sal sódica del sulfonato de metiltaurina se obtiene el Igepon T:

$$R - CO - N(CH_3) - CH_2 - CH_2 - SO_3Na$$

Análoga significación tienen los productos de condensación de los ácidos grasos con alcohilaminas —por ejemplo, etanolaminas mono y di— que se emplean como champúes, emulgentes, etc. En general:

$$R - COOH + NH_2 - R' - OH \longrightarrow R - CO - NH - R' - OH + H_2O$$
$$2R - COOH + NH(R' - OH)_2 \longrightarrow R - CO - N(R' - OH)_2 + H_2O$$

El carácter aniónico de estas alcohilamidas grasas se puede reforzar esterificando el OH con H_2SO_4 y pasando luego a la sal sódica.

La esterificación de los ácidos grasos con glicerina en proporciones adecuadas produce mono o diglicéridos en cuyas aplicaciones —emulgentes para cosméticos, productos farmacéuticos y alimentos, suavizantes textiles, etc.— representa importante papel la presencia de grupos OH de la glicerina. Las propiedades son ligeramente distintas según que la esterificación de los OH glicerínicos sea del tipo alfa, beta, alfa-alfa, o alfa-beta. Por extensión se ha aplicado esta técnica a la esterificación incompleta de otros polialcoholes, como la pentaeritrita. Esterificando con H_2SO_4 uno de los OH libres y tratando luego con sosa, para obtener la forma salina, se elaboran los modernos detergentes "vel".

Otra aplicación de los ácidos grasos consiste en esterificarlos con los OH de los polialcoholes –azúcares, como sacarosa, glucosa, manosa–, para obtener productos tensoactivos no iónicos, que forman poca espuma, no tienen olor ni sabor, no son irritantes de la piel ni de los ojos y se destruyen fácilmente en las aguas residuales. Se ensayan también como emulgentes en aplicaciones varias en las industrias de perfumería, farmacéutica, de alimentos y bebidas.

Aplicación semejante a la anterior es el tratamiento de los ácidos grasos con epóxidos —óxidos de etileno o propileno— o polietilenglicoles:

$$R-COOH + n\,CH_2-CH_2 \longrightarrow R-COO(-CH_2-CH_2-O)_nH$$

(O)

Si n = 12–15 se obtienen tensoactivos del tipo iónico. Si n es inferior a 12 o superior a 15 los productos obtenidos son apreciados emulgentes. Empleando doble proporción de ácido se obtienen los diésteres, en los que predomina más el carácter lipófilo que en los monoésteres. Modificando, pues, n, la proporción de ácido graso y el número de átomos de carbono de éste se obtienen emulgentes amplísimos, para agua/aceite o para aceite/agua. De ahí su empleo extenso en cosmética —cremas sin espuma para rapar la barba—, industria de fungicidas y plaguicidas, industrias textil y del cuero, etc.

Por último, se citarán como derivados de los ácidos grasos respecto a su grupo carboxilo, los jabones metálicos especiales, como son los de potasio, que dan jabones líquidos, los de litio, calcio, aluminio, manganeso, estaño, plomo, cobalto, etc., que tienen aplicaciones varias como aditivos de lubricantes o como secativos (Co, Pb, Mn) si el ácido graso es poliinsaturado.

19.6.1.6 Obtención de ésteres vinílicos de ácidos grasos

Se obtienen estos ésteres por la síntesis vinílica de Reppe, que se trató en Petrol-química:

$$R-COOH + CH\equiv CH \longrightarrow R-COO-CH=CH_2$$

El vinilestearato es un buen plastificante del cloruro de polivinilo.

19.6.2 Aplicaciones de las grasas basadas en el doble enlace

La cadena hidrocarbonada de los ácidos grasos puede poseer uno o más dobles enlaces. Las posibilidades son muy diferentes si es uno o son varios, por eso se tratarán en secciones separadas.

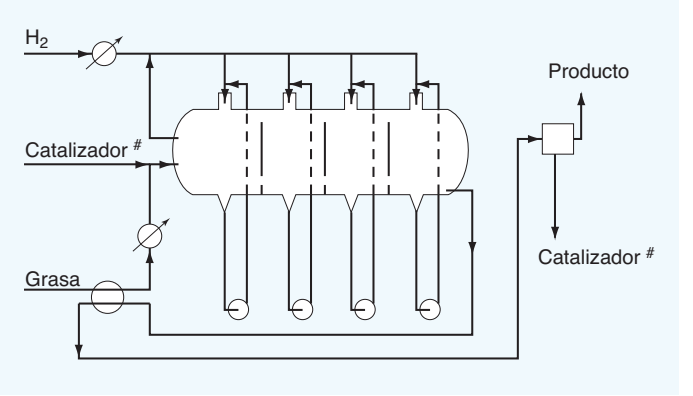


Figura 19.6 Método Buss para hidrogenación continua de grasas.

19.6.2.1 Aprovechamiento de grasas con un solo doble enlace

Se van a citar las siguientes vías de aprovechamiento: 1.Adición de hidrógeno; 2. Adición de cloro; 3. Adición de ácido sulfúrico, 4. Rotura de la molécula, por oxidación.

Adición de H_2

Es la aplicación más importante de este grupo, aunque ha de advertirse que se aplica también a grasas y ácidos grasos con más de un doble enlace.

La adición de H_2 convierte los ácidos grasos o las grasas líquidas en ácidos o glicéridos *sólidos*; los ácidos sólidos, saturados, tienen más campo de aplicación en jabonería y detergentes que los líquidos, insaturados; las grasas, por su parte, se revalorizan por la hidrogenación, pues al adquirir consistencia y perder color y olor —porque las sustancias que le dan estas desagradables características son destruidas por el hidrógeno— se pueden destinar a la elaboración de margarinas[1]. Así pueden encontrar salida como productos de buen precio grandes cantidades de aceite de difícil colocación por su olor y otras propiedades.

> La hidrogenación del o de los dobles enlaces exige catalizador —Ni o Ni/Cu, generalmente sobre soporte inerte—, presiones de hasta 10 atm y temperaturas del orden de 150°C. El consumo de H_2 y la amortización de la instalación son los dos factores más importantes del coste de producción. El primero varía, como es natural, con el grado de insaturación de la materia de partida; así, el aceite de peces, por ejemplo, necesita un 60 %más de H_2 que el de oliva, lo cual puede no siempre estar compensando con la mayor baratura del aceite de pescado.

La figura 19.6 ilustra gráficamente el método de hidrogenación continua de la casa Buss (Alemania). Estas instalaciones pueden tratar hasta 300 t/día de grasa. Obsérvese el tratamiento sistemático de la grasa —con catalizador en suspensión— a lo largo de la pieza esencial, que es el autoclave. El repetido volteo de la grasa favorece la turbulencia necesaria.

[1] La margarina es un sustitutivo de la mantequilla. Se prepara con grasas sólidas, de plasticidad adecuada, inodoras, puras, que se baten con leche y adiciones de vitaminas, sustancias colorantes amarillas y extractos de aromas apropiados.

La hidrogenación trata de conducirse de manera que se aproveche como producto final cualquiera de los intermedios, como son, para el caso C_{18}: Linolénico ⟶ linónico ⟶ oleico ⟶ esteárico. Esta gradación podría tener interés especial en el caso de los aceites de peces.

Adición de Cl_2

Tiene aplicación limitada para obtener productos como el ácido dicloroesteárico, empleado para mejorar la untuosidad y resistencia al envejecimiento de los aceites lubricantes y para preparar tensoactivos especiales para la industria textil.

La cloración se efectúa pasando cloro-gas a través de la disolución clorofórmica del ácido graso no saturado.

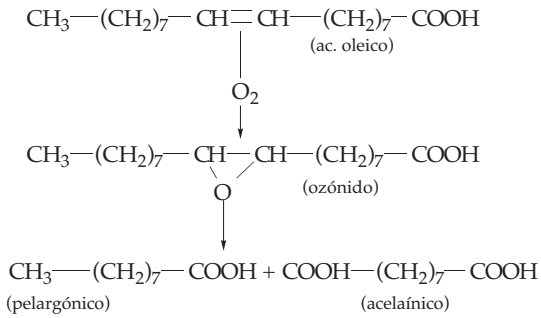
Adición de H_2SO_4

La sulfatación del doble enlace de la molécula del ácido oleico conduce al "sulfoleato" que es una de las maneras de obtener "aceite para rojo turco". Hoy día se practica preferentemente sobre el ácido ricinoleico o el ricinoleato de glicerina, obteniéndose productos de igual aplicación, pero algo más estables frente a ácidos, álcalis, sulfatos y aguas duras, condiciones que aún superan mejor gran parte de los tensoactivos de síntesis.

Rotura de la molécula, por oxidación

Esta técnica ha adquirido importancia para obtener valiosos diácidos como son el brasílico, $HOOC{-}(CH_2)_{\overline{7}}{-}COOH$, obtenido del ácido erúcico —del aceite de colza— y el acelaínico, $HOOC{-}(CH_2)_{\overline{11}}{-}COOH$, derivado del oleico. Simultáneamente se obtiene un monoácido, que en los casos citados es el pelargónico.

La reacción de fractura se efectúa a unos 100°C con oxígeno ozonizado o, también, con HNO_3 y H_2CrO_4. Para el ácido oleico ocurre:



Estos ácidos se emplean para modificar las resinas alquídicas mejorando apreciablemente la resitencia y elasticidad de las películas de las lacas y barnices preparados con ellas; el diácido también para la materia prima de poliamidas textiles.

19.6.2.2 Utilización de las grasas con múltiples dobles enlaces

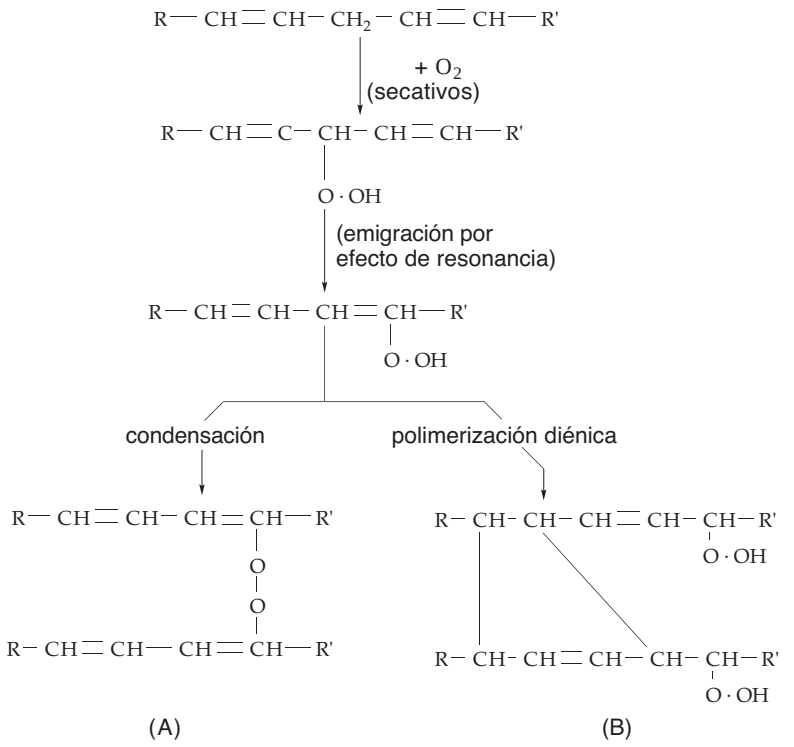
La secatividad es la propiedad que determina la aplicación preferentemente de las grasas "secantes" como son los aceites de linaza (semillas de *Linum usitatissimum*),

oiticica (fruto de *Licania rigida*), perilla (semillas de *Perilla frutescens*) y de madera de China o "tung" (semillas y frutos de varias especies de la familia de las *Euforbiáceas*). Estos aceites son ricos en glicéridos de los ácidos linoleico, linolénico y elaoesteárico. Todas las secciones que siguen tienen el mismo objetivo: exponer cómo transformar los aceites secantes para una mejora de su secatividad y de las propiedades de la película de barniz o pintura.

Preparación de estandóleos

El secado exige la intervención del O_2 del aire. Pero el proceso, en realidad es complejo. El glicérido necesita como mínimo dos dobles enlaces, y el O_2 no sólo traba unas moléculas con otras, dando productos polímeros que aumentan la consistencia de la película hasta llegar a la rigidez del sólido ("linoxina"), sino que provoca transposiciones moleculares que permiten que la polimerización siga, simultáneamente, a través de la reactividad de los enlaces *conjugados*. El siguiente esquema representa el conjunto de procesos.

La forma A puede continuar la polimerización por vía diénica y la B por condensación deshidratante para llegar a la película de *linoxina*[1]. En el caso de los triglicéridos estas posibilidades se presentan por triplicado.



[1] La forma B implica, como se ve, la formación de un ácido de 6 átomos de carbono, lo que parece confirmarse por vía espectroscópica al apreciarse un marcado efecto batocrómico en la absorción UV (KAPPELMEIER). Esta polimerización es una forma modificada de la síntesis diénica (Diels-Alder) con la que se ha explicado también la dimerización del butadieno a vinilciclohexeno. Véase VIAN e YZU: *Contribución a la teoría y técnica de la estandolización*, III Congr. Nac. de la Ind. de Pint. y Afines. Madrid 1947.

El proceso es más activo aún en los aceites de ácidos con tres dobles enlaces, como la madera de China, rico en ácido elaoesteárico.

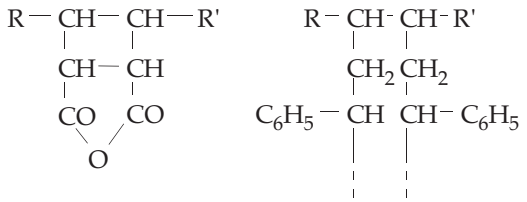
La previa isomerización diénica de los dobles enlaces favorece la secatividad y hace que las películas de los barnices sean de mejores propiedades, posiblemente por reducir el "periodo de inducción" por el que pasa el "secado" y por hacer que predomine la polimerización diénica sobre la condensación deshidratante.

La isomerización previa se obtiene por calefacción prolongada a unos 300°C de los aceites secantes en atmósfera inerte, y se le llama *estandolización*, y los aceites, *estandóleos* (estandoils). La isomerización va acompañada de una apreciable polimerización –dimerización– que eleva la viscosidad de los aceites, lo que también favorece al barniz.

Otra manera de obtener estandóleos es mediante descargas eléctricas silenciosas en el seno del aceite. Los productos obtenidos son de óptima calidad, aunque prohibitivos si el precio de la energía eléctrica no es bajo.

Aceites maleicos. Aceites estirenados

Unos y otros son interesantes modificaciones de los aceites secantes que mejoran las propiedades de la película de linoxina haciéndola más adherente, más impermeable y el secado más rápido. La fijación del maleico o del estireno se efectúa al menos por un doble enlace del triglicérido:



El carboxilo maleico se esterifica con alcoholes polivalentes. Por su parte, el estireno que no se fija al triglicérido se polimeriza independientemente y queda disperso en el resto del "vehículo".

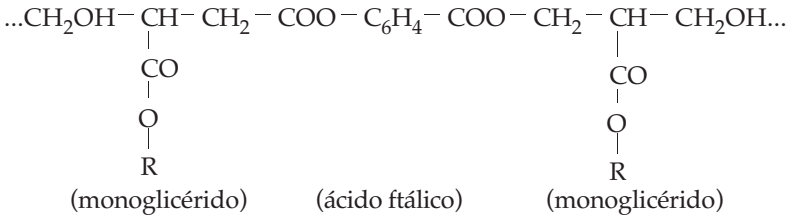
Aceites uretánicos

Su preparación se basa en la síntesis de Wurtz conducente a los uretanos:

En el caso de los aceites uretánicos se parte de moléculas bifuncionales: un diisocianato y un dialcohol; este dialcohol es un monoglicérido obtenido por esterificación, mol a mol, de glicerina y ácidos grasos secantes —los que resultan del desdoblamiento del aceite de linaza, por ejemplo—. De esta manera se obtiene un espesamiento y polimerización por doble concepto: por la condensación de Wurtz a ambos lados del diisocianato y del diol, y por la secatividad de los radicales grasos unidos al metileno central de la glicerina.

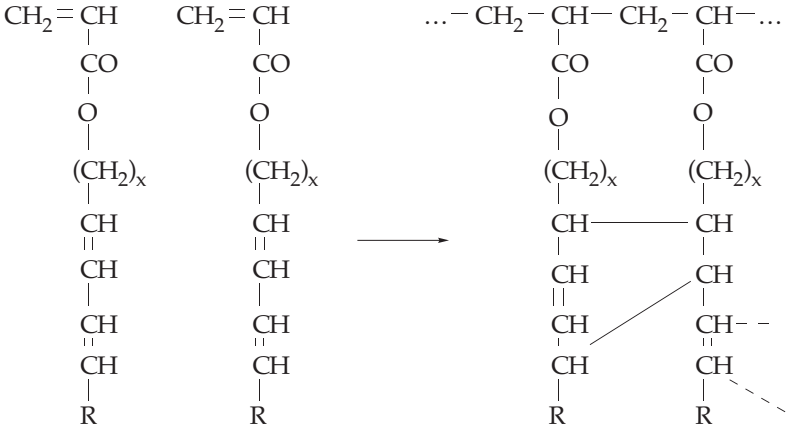
Resinas gliceroftálicas

Tienen un fundamento parecido al de los aceites uretánicos. En este caso el monoglicérido de ácido graso secante —en carbono secundario, como antes— se policondensa con anhídrido ftálico, igualmente bifuncional.



Ésteres del alcohol alílico

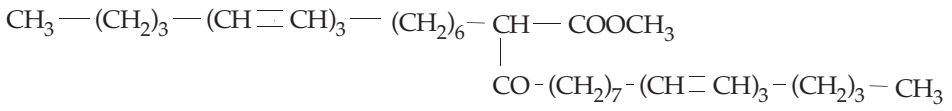
El alcohol alílico, fácil de obtener por vía petrolquímica, puede esterificar a un ácido graso secante, con lo que la nueva molécula puede unirse con otras semejantes, en el proceso de formación de película, por el lado vinílico y por el camino normal de la secatividad:



Modificación de los secantes por síntesis de Claisen

La clásica condensación de Claisen aprovecha la reactividad del metileno en posición alfa respecto al carboxilo. Es la conocida síntesis del éster acetilacético por condensación de dos moles de acetato de etilo:

En el caso que aquí importa se parte del éster metílico de un ácido muy secante, como es el elaoesteárico (del aceite de madera de China), cuya condensación según se indica deja intactos los dobles enlaces del radical graso al tiempo que la molécula se duplica:



Este producto seca en diez minutos con adiciones del 0,1% de cobalto secativo.

Poliamidas especiales según Falkenburg ("norelac")
Se parte del éster metílico del ácido linoleico y se dimeriza éste por estandolización —calor— separándose el resto de ésteres monómeros por destilación molecular. Los dímeros se saponifican para llegar a diácidos, y los diácidos así obtenidos se condensan con aminas bifuncionales como la etilenodiamina. El polímero —"norelac"— es de muy buena plasticidad y de tacto agradable.

Factis
Esta es una aplicación muy clásica y que va perdiendo interés ante el sinnúmero de cauchos de síntesis de que hoy se dispone. Los "factis" son un producto de polimerización de las grasas no saturadas obtenidos por adición de azufre o Cl_2S_2 para "vulcanizarlas" análogamente a como se hace con los cauchos. Se emplean como cauchos de mezcla, especialmente para solicitaciones de compresión.

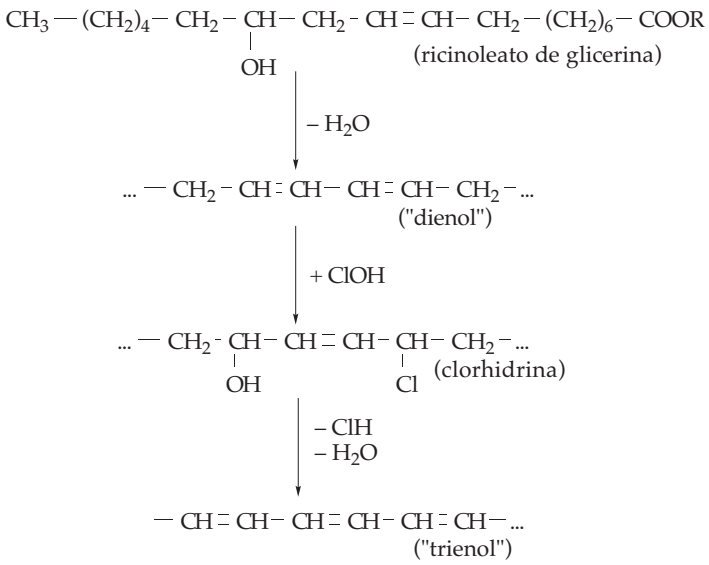
19.6.3 Utilización de las grasas hidroxiladas (ricino)

El aceite de ricino contiene de un 85 a un 90% de glicéridos del ácido ricinoleico. El grupo OH da a las moléculas de los glicéridos posibilidades de síntesis que se han aprovechado ampliamente, como se indica en las secciones que siguen.

Aparte esto, el aceite como tal se ha empleado como lubricante por la relativamente alta viscosidad que a la molécula del glicérido le confiere la presencia del grupo OH. Los aviones de caza FIAT, CR-32, utilizados en la guerra civil española usaban este lubricante.

19.6.3.1 Obtención de aceites secantes

La firma suiza Münzel Chemische Unternehmungen A.G., propietaria de la patente suiza 193 931 obtuvo, a partir del ricino, en varias etapas de reacción, un aceite muy parecido al de madera de China (elaoesteárico) al que llama "trienol", y otro, intermedio, parecido al de linaza (linoleico) llamado "dienol":


CH3 — (CH2)4 — CH2 — CH — CH2 — CH = CH — CH2 — (CH2)6 — COOR
OH
(ricinoleato de glicerina)
– H2O
... — CH2 — CH = CH — CH = CH — CH2 — ...
("dienol")
+ ClOH
... — CH2 — CH — CH = CH — CH — CH2 — ...
OH
Cl
(clorhidrina)
– ClH
– H2O
— CH = CH — CH = CH — CH = CH — ...
("trienol")

19.6.3.2 Obtención de sustancias tensoactivas

La sulfatación del OH del radical ricinoleico introduce en la molécula del glicérido el grupo liófilo –O–SO_3H. El producto de la sulfatación se llama "aceite para rojo turco" y es de aplicación textil. Realmente no conviene emplear la sulfatación simultánea a la saponificación del aceite de ricino, porque la presencia del grupo sulfato en la cadena y el –COONa en el extremo supondría la existencia de dos grupos fuertemente liófilos y la molécula se situaría acostada —paralela— a la superficie del agua, con pérdida de eficacia como mojante. Sin embargo, el éster disulfúrico —en forma de sal sódica doble— es muy estable frente a las aguas duras.

La sal sódica y también la amónica del sulfato de recinoleato de glicerina es la que se emplea como *mordiente* para los colorantes básicos del algodón, cual es el "rojo turco". Se utiliza también como *emulsificante* de los aceites de enzimado, en la industria textil, y para preparar aceites de *corte rápido*, para máquinas herramientas, con lo que la presencia de gran cantidad de agua de alto calor específico, permite la rápida eliminación del gran calor de frotamiento producido en los tornos y otras máquinas de gran velocidad, aparte el efecto lubricante de la grasa emulsionada.

19.6.3.3 Pirólisis catalíticas del aceite de ricino

Esta pirólisis ha tomado gran importancia porque es punto de partida para obtener varios productos de interés industrial.

La pirólisis se puede efectuar según diversas técnicas:

a) Con Cd como catalizador, en presencia de NaOH, a unos 200°C se obtienen, despúes de desdoblar con H_2SO_4 las sales sódicas, los siguientes productos principales:

Metilhexilcetona: $CH_3-CO-(CH_2)_5-CH_3$

Ácido 10-hidroxidecanoico: $CH_2OH-(CH_2)_8-COOH$

b) En condiciones análogas, pero a más alta temperatura (300°C) se descompone un 85% del ricino par dar:

$CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_3$, 2–isooctanol, para plastificantes

$COOH-(CH_2)_8-COOH$, ácido sebácico, para poliamidas

La calefacción se realiza en retorta tubular por la que pasan los ácidos grasos del ricino adicionado de NaOH, ROH, algo de agua y muy poco $CdSO_4$. La presión es de hasta 10 atm; el tiempo de residencia menor que un segundo.

c) A más alta temperatura, LOGAN por una parte, GENAS y cols., por otra, y WETROFF y cols. por otra, han logrado la descomposición con producción de:

$CH_2=CH-(CH_2)_8-COOH$ (ácido undecilénico) y $CH_3-(CH_2)_5-COOH$ (ácido enántico)

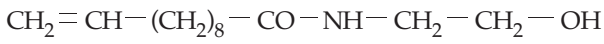
Para evitar reacciones secundarias se ha propuesto emplear el éster metílico del ácido ricinoleico. Los rendimientos llegan en algún caso al 95%. LOGAN opera dejan-

do caer la grasa sobre sosa fundida; GENAS (Societé Organico) trabaja con éster metílico al que hace borbotear a través de plomo fundido a 500–600°C; WERTROFF prefiere una "torre de craqueo" con relleno de cuerpos de gran conductividad —acero especial—.

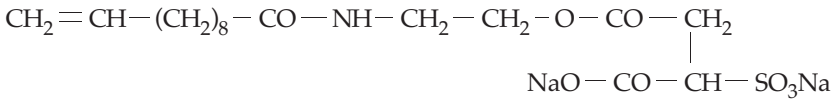
Las aplicaciones que se ofrecen al ácido undecilénico —el ácido enántico esterificado se emplea para aromas como el coñac— son importantísimas, como se verá a continuación.

Productos de condensación con alcohiloaminas

La condensación del ácido undecilénico con monoetanolamina da productos como el amidol.



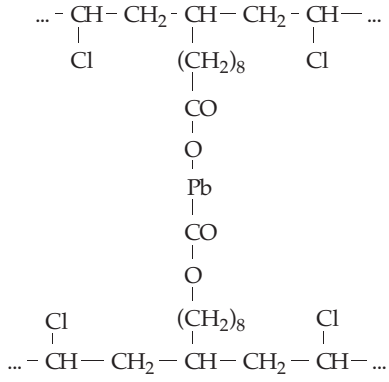
de punto de fusión 60°C, que tiene gran acción bactericida y fungicida. Es insoluble en agua, y esto es una grave limitación. Pero se logra un derivado acuosoluble condensando el anterior con anhídrido maleico y adicionando SO_2 al doble enlace; si, además, se neutralizan los grupos ácidos con sosa, se obtiene así un interesante producto, de fórmula:



que, además de conservar las propiedades bacteriostáticas y de fungicidad del anterior, es un magnífico espumante antiseborreico y antialérgico, por lo que su principal aplicación es para champúes de gran calidad.

Estabilizantes internos para el policloruro de vinilo

La sal de plomo II del ácido undecilénico se ha empleado con éxito para estabilizar los polímeros de policloruro de vinilo, los cuales tienen la mala propiedad de que a unos 100°C se descomponen con producción de HCl, se colorean y pierden eficacia. La copolimerización del cloruro de vinilo con la sal de plomo da una estructura como la que se indica, actuando las uniones undecilénicas como estabilizadoras de las macromoléculas:



19.6.4 Derivados fluorados de los ácidos grasos

La fluoración se efectúa con HF, que no es tan exigente como el flúor en cuestión de materiales, y por borboteo del HF obtenido por electrólisis, con fuerte refrigeración.

La fluoración se produce de manera compleja, pero se puede representar simplificadamente, para el ácido caprílico, por ejemplo, por

$$CH_3—(CH_2)_6—COOH + 16\ HF \longrightarrow CF_3—(CF_2)_6—COF + H_2O + 15\ H_2$$

y por hidrólisis posterior:

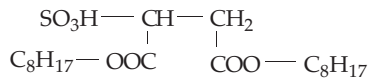
$$CH_3—(CF_2)_6—COF + H_2O \longrightarrow CF_3—(CF_2)_6—COOH + HF$$

En general, el principal interés de los ácidos perfluorados y sus derivados está en su capacidad para impregnar textiles, cueros, papel, etc., dándoles carácter hidrófobo y oleófobo y, elevando mucho, además, la resistencia al desgaste de los tejidos tratados e impidiendo la penetración de la suciedad, con lo que el lavado es ligero. En el mercado es conocido el producto patentado y registrado "scotchgard".

La sal amónica del ácido caprílico perfluorado reduce enormemente la tensión superficial del agua —a 15 dinas/cm, mientras los tensoactivos ordinarios sólo la rebajan a unas 30 dinas/cm—, por lo que tiene particular aplicación para emulsionante, humectante y para estabilizar los espumantes de los aparatos apagafuegos. Como estas sales resisten particularmente bien a los ácidos, pueden emplearse para adicionarlas a los baños de decapado ácido, mejorando mucho los resultados de esta importante operación metalúrgica.

EJERCICIOS

1. A la vista de las tablas 19.1 y 19.2 explíquese la distinta secatividad de los aceites de oliva, soja y linaza. ¿Qué secatividad puede atribuirse a la grasa de cerdo? ¿Qué índice de yodo corresponde, teóricamente, al aceite de oliva?
2. Trácese un diafragma de flujo de la separación de los ácidos grasos del aceite de soja, por destilación.
3. ¿Cuáles son los objetivos prácticos de la interesterificación de las grasas?
4. Con los datos de la tabla 19.2, calcúlese la capacidad de la instalación productora de hidrógeno para obtener: *a*) 30 t/día de grasa dura a partir de aceite de oliva, *b*) la misma cantidad de grasa dura a partir de aceite de soja. Para estas capacidades, ¿qué método de obtención de hidrógeno sería aconsejable, en principio?
5. El grado de desdoblamiento alcanzado al desdoblar una grasa en autoclave se controla por el cociente entre el índice de acidez y el índice de saponificación del contenido a lo largo del tiempo. Explíquese cómo se realizan prácticamente estas determinaciones y razónese por qué dicho cociente es la medida del desdoblamiento.
6. Los jabones se pueden obtener partiendo de grasas o de ácidos grasos. Expónganse las ventajas e inconvenientes de cada caso y qué circunstancias económicas hacen aconsejable uno u otro camino.
7. Analícense crítica y comparativamente los métodos marsellés y de Krebitsch para obtener jabones sódicos.
8. Plantéese el problema del óptimo económico del exceso de agua en la reacción hidrolítica del desdoblamiento de las grasas, redactando una lista de los datos necesarios para poder dar cima al cálculo de dicho óptimo.
9. ¿Qué razones han determinado el desplazamiento de los jabones por otros tensoactivos de síntesis?
10. ¿Qué problemas crea el empleo "masivo" de tensoactivos no biodegradables? ¿Qué característica molecular determina la biodegradabilidad?
11. Esta molécula es la del producto llamado comercialmente "Aerosol OT"



¿Para qué se empleará? Dentro de su especie, ¿de qué tipo es? ¿De qué materias primas se puede partir para su obtención?

12. ¿Cuántos tipos de tensoactivos hay? Cítese un ejemplo de cada tipo y explíquese para cada especie su vía de obtención industrial.
13. ¿Se puede obtener un detergente interesante a partir del ácido clupanodónico, por sulfatación?
14. Explíquese la polimerización de los aceites uretánicos y las razones por las que puede dar películas de calidad en los barnices. Idem para el producto llamado "norelac".
15. ¿Por qué vías puede la Oleoquímica contribuir a la mejora de las materias textiles y a la síntesis de nuevas poliamidas textiles?

BIBLIOGRAFÍA

D. OSTEROTH: *Natürliche Fettsäuren als Rohstoffe in der Chemischen Industrie*. Edit. Enke. Stuttgart. 1966.
A. E.BAILEY: *Aceites y grasas Industriales*. Editorial Reverté. Buenos Aires. Trad. de la 2ª edición norteamericana (1951).
G. B. MARTINENGHI: *Chimica y Tecnologia degli Oli, Grassi e Derivati*, Editor. U Hoepli. Milán. 1957.
L. V. COCKS y C. REDE: *Laboratory Handbook for Oil and Fat Analyst*. 1966.
P. BECHER: *Emulsiones, Teoría y Práctica*. Edit. Blume Madrid. 1972.
R. HUESCH: "*Estructura de los Detergentes y sus Aplicaciones Prácticas*" *Tenside Deterg*. 12(2), 81 (1975).
J. M. MARTÍNEZ MORENO: "*Físicoquímica de la Fabricación del Jabón*" *Grasas y Aceites*, 3 (1), 35 (1952).
E. BERNARDINI: *Tecnología de Aceites y Grasas*. Ed. Alhambra, Madrid. 1981.
D. SWERN: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. vol. 2; 4ªed; John Wiley & Sons, Nueva York. 1981-82.
J. J. GARCÍA: *Tensoactivos y Detergencia*. Asociación de Investigación de la Industria Española de Detergentes, Tensoactivos y Afines. Barcelona. 1986.
A. MADRID: *Producción, Análisis y Control de Calidad de Aceites y Grasas comestibles*. Ediciones AMV. Madrid 1988.
M. R. PORTER: Handbook of Surfactants. Chapman and Hall. Nueva York. 1991.

20

LA BIOSFERA V: RESIDUOS DE ORIGEN VITAL. RESIDUOS URBANOS

Prof. Dr. SEGUNDO JIMÉNEZ GÓMEZ

20.1 Los residuos y su origen
20.2 Residuos de origen vital
20.3 Residuos sólidos urbanos
20.4 Conceptos generales sobre la gestión de residuos sólidos
Ejercicios
Bibliografía

20.1 LOS RESIDUOS Y SU ORIGEN[1]

20.1.1 Concepto de residuo

Los principios termodinámicos de conservación de la materia y del aumento entrópico de toda transformación explican la invitable generación de residuos.

Desde una perspectiva técnica se denominan residuos a todas aquellas materias que carecen de valor en las condiciones de lugar y tiempo en que se originan. Pero esta definición, basada en su no-utilidad, es insuficiente, pues el problema de los residuos puede sobrepasar el concepto de lo inútil y llegar a situaciones de negatividad cuando afectan a las personas, por su insalubridad, o perjudican al Medio Ambiente.

> El problema de los residuos —la necesidad de evitar su acumulación— es consecuencia de la demografía creciente, y de la facilidad con que hoy son sustituidos numerosos productos que convierte en desecho lo que en otras condiciones hubiera podido conservarse útil durante años. Este fenómeno produce residuos y consume recursos a un ritmo indeseado.

20.1.2 Clases de residuos

Por su origen, los residuos se clasifican en agrarios (o vitales), sólidos urbanos, mineros e industriales. Los dos primeros se estudiarán en los apartados 20.2 y 20.3 de este capítulo.

En los *residuos mineros* se incluyen los procedentes del arranque y acondicionamiento de minerales en bocamina y los obtenidos en los procesos industriales primarios a los que el mineral se destina, como son las cenizas de las centrales termoeléctricas.

Los *residuos industriales* suelen subdividirse en inertes, tóxicos y peligrosos y radiactivos. Merecen especial mención los *residuos tóxicos* —llamados también "especiales"— en cuyo grupo se integra un amplio número de productos como son: el

Tabla 20.1 Distribución sectorial de Residuos Tóxicos en España1989.

Sector	Tanto por ciento del total
Química	30
Papel	27
Transformados metálicos	23
Siderurgia y fundición	9
Textil	3
Cuero y calzado	3
Alimentación	2
Madera	1
Vidrio	1
Electrónica	1

[1] En este Capítulo sólo se tratan los residuos sólidos. Sobre los líquidos y los gaseosos pueden encontrarse referencias en los Capítulos del Aire (3) y del Agua (4). A los industriales se alude en los Capítulos correspondientes a los diferentes procesos.

Tabla 20.2 Producción de residuos en España. 1989.

Tipo de residuos	Producción 10^6 t	Tanto por ciento
Agrícolas	35,0	12,8
Ganaderos	92,0	35,8
Forestales	17,0	6,2
Doméstico	12,5	4,6
Lodos de depuradoras	10,0	3,7
Escombros	22,0	8,1
Industriales inertes	12,0	4,4
Tóxicos y peligrosos	1,8	0,7
Mineros y de cantería	70,0	25,7

amianto, los metales pesados, sustancias fitosanitarias, explosivos, residuos biológicos, etc., de los que en España (1989) se han producido 1,8 millones de t, con la distribución sectorial que aparece en la tabla 20.1. Los tres primeros sectores citados en esta tabla aportan el 80% del total, pero la cantidad procesada en el mismo año fue sólo el 22% de los producidos.

20.1.3 La generación de residuos en España

Según datos oficiales (MOPU) correspondientes a 1989, nuestra producción anual de residuos de toda índole es de unos 272 millones de toneladas, que se distribuyen según se indica en la tabla 20.2.

20.2 RESIDUOS DE ORIGEN VITAL

20.2.1 Origen y naturaleza

La producción neta de la biomasa prinaria se estima en 150 a 170 Tkg /año, de las cuales sólo 16 Tkg son utilizadas por el hombre, quedando las restantes fijadas como madera de los bosques y residuos forestales espontáneos. Las 16 Tkg[1] que manipula el hombre, generan las siguientes cantidades de residuos:

- Residuos directos de cosechas ..... 12,0 Tkg
- Residuos de procesado de alimentos ..... 1,6 Tkg
- Residuos de producción animal ..... 1,9 Tkg

TOTAL..... 15,5 Tkg

Sin embargo, a efectos prácticos, los residuos de origen vital tienen cuatro orígenes:

a) *Agrícola*: cultivos de cereales, leguminosas, frutales, cultivos industriales, etc. Se generan en gran proporción (Tablas 20.3 y 20.4).

[1] Se refiere a las de manipulación directa, y a ellas habría que añadir las ingeridas directamente por los animales.

Tabla 20.3 Índice de generación de algunos residuos agrícolas.

Cultivo	Índice
Trigo	1,2 kg/kg producto
Centeno	2,5 kg/kg producto
Maíz	2,7 kg/kg producto
Soja	1,1kg/kg producto
Caña de azúcar	2,0 kg/kg producto
Remolacha azucarera	0,2kg/kg producto
Frutales	2,5 kg/año y pie
Almendro	3,0 kg/año y pie
Olivar	8,0 kg/año y pie
Viñedo	1,0 kg/año y pie

Tabla 20.4 Composición de residuos agrícolas y forestales.

Componente	Residuo agrícola (%)	Residuo forestal (%)
Carbono	44-46	52-55
Hidrógeno	5-6	5-7
Oxígeno	41-42	37-39
Azufre	0,1-0,2	-
Nitrógeno	0,2-0,3	0,5-0,6
Cenizas	7-8	1-2
Composición CH_xO_y	$CH_{1,47}O_{0,68}$	$CH_{1,35}O_{0,52}$

b) *Ganadero*: estiércoles y deyecciones. Destacan por su contenido en nutrientes (N, P_2O_5 y K_2O) y materia orgánica; de ahí sus aplicaciones clásicas como abono.

c) *Forestal*: Podas y entresacas.

d) *Industrial*: Industrias agrícolas, cárnicas, lácteas, de transformación de la madera, etc. Son relativamente abundantes, variados y muy contaminantes.

20.2.2 Impacto contaminante

Este tipo de residuos pueden ser contaminantes biológicos y químicos. Lo primero se debe a los procesos de putrefacción incontrolada, y lo segundo a los productos agroquímicos que pueden acompañarles, como consecuencia de las nuevas tecnologías agrícolas y ganaderas.

Durante la putrefacción descontrolada pueden aparecer microorganismos patógenos, responsables —directa o indirectamente— de variados procesos infecciosos. Por otra parte, la superposición en el suelo de fenómenos de fermentación no desea-

dos origina aumentos de la población microbiana que disminuye el oxígeno y el contenido de nutrientes, dificultando el desarrollo de los cultivos. Al mismo tiempo se liberan a la atmósfera gases contaminantes —SH_2, CH_4, NH_3, etc— producidos en los procesos de putrefacción.

La contaminación química está originada por los restos de fertilizantes, pesticidas y cationes metálicos pesados. Todo ello contribuye a salinizar el suelo y a descompensar el equilibrio materia mineral/materia orgánica. Los pesticidas pueden agravar estos problemas, pues actúan sobre los microorganismos de forma diferenciada de manera que la microflora y la microfauna se desequilibra por incremento de la población más resistente.

> La casuística de los pesticidas puede ser muy diversa, tanto por los diferentes índices de toxicidad que presentan como por sus variables vidas medias y tasas de acumulación. La vida media oscila entre 4 y 16 años y las tasas acumulativas alcanzan valores entre 100 y 1000 millones de veces, referidas al medio físico inicial. Las rutas de acceso pueden, igualmente, ser muy distintas. Un ejemplo: las aves se intoxican por ingestión de restos orgánicos o de lombrices de tierra contaminadas, generando enzimas que destruyen las hormonas femeninas e inhiben el metabolismo del calcio, dando origen a huevos frágiles, de cáscara fina, que difícilmente llegan a término. Conclusión: la población disminuye, y no sólo por mortalidad física directa.

La doble contaminación, orgánica y agroquímica, del suelo pasa en buena parte a las aguas superficiales y subterráneas, y en último caso al mar, produciendo una situación de eutrofia, que es el quiebro de su capacidad autodepuradora, por pérdida del oxígeno disuelto consumido por los intensos procesos de fermentación.

> Al pasar a las aguas el exceso de nutrientes no asimilado por las plantas, se favorece la proliferación de algas que liberan toxinas, responsables de un número de enfermedades, como dermatitis, gastroenteritis y problemas respiratorios. La Comisión Mundial del Medio Ambiente y del Desarrollo, en uno de sus últimos Informes dice que entre 1984 y 1987, murieron en el mundo unos 60 millones de personas a causa de enfermedades relacionadas con la contaminación biológica de aguas potables.

20.2.3 Los residuos de origen vital, como materia prima

La naturaleza fundamentalmente orgánica de estos residuos, ofrece varias posibilidades para su aprovechamiento, que quedan reflejados en el esquema de la figura 20.1.

Con la biomasa residual vegetal —agrícola y forestal— caben tres posibilidades: obtener energía y productos químicos, retornarla a la producción vegetal o forzar su uso para alimentación ganadera. Con los residuos ganaderos cabe, además, su posible autoconsumo. En el caso de retorno a la agricultura pueden presentarse variantes muy singulares, como puede ser la de utilizar el residuo como sustrato agrícola.

20.2.3.1 Obtención de energía y productos químicos

Se siguen dos vías: la térmica y la bioquímica.

Vía térmica

La combustión directa es el procedimiento más antiguo para su aprovechamiento energético, aunque de eficacia condicionada por los altos contenidos de humedad. Las nuevas tecnologías de combustión —hornos de lecho fluidizado— ofrecen la po-

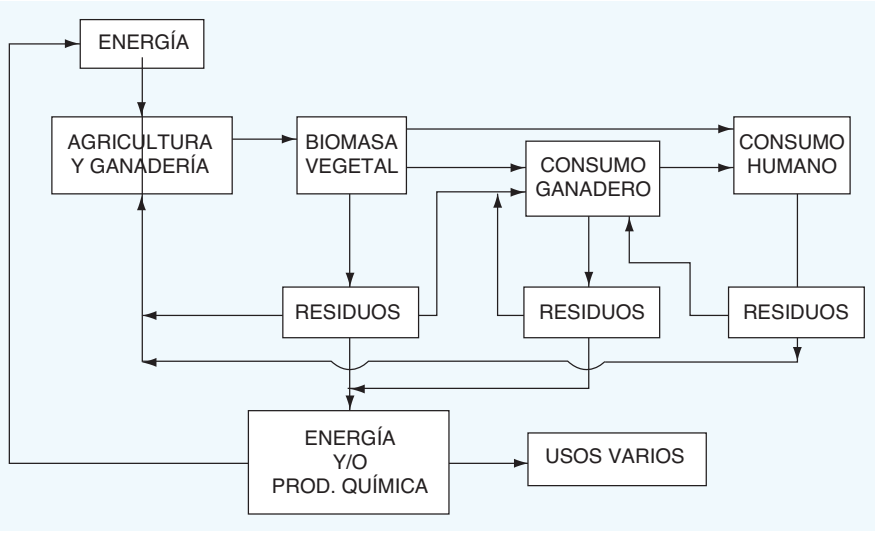


Figura 20.1 Ciclo de los residuos de origen vital.

sibilidad de generar electricidad o vapor, o ambos a la vez (cogeneración). El rendimiento térmico rara vez sobrepasa el 20-22%.

La gasificación —combustión en defecto de aire— permite obtener dos productos energéticos: gas natural sintético (G.N.S.) y gas de poder calorífico medio (I.B.G.[1]). La gasificación proporciona una mezcla de CO, CO_2, H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_6, etc., con la que se pueden obtener metanol, etileno y amoníaco. La limitación de estos procesos es económica y no técnica. Obtener metanol a partir de residuos resulta hoy unas tres veces más caro que con gas natural.

Un tercer procedimiento térmico es la pirólisis, que proporciona unos productos gaseosos combustibles, otros líquidos, igualmente combustibles, y carbón vegetal. Los gaseosos y parte de los líquidos se emplean en autoconsumo, de manera que por cada tonelada de residuos tratados se obtienen 0,2 t de líquidos con un poder calorífico superior de 6700 kcal/kg y 0,25 t de carbón vegetal con un poder calorífico superior de 7300 kcal/kg.

Un cuarto y último procedimiento térmico es la licuación de biomasas por desoxigenación catalítica, mediante CO generado a partir de las mismas, obteniéndose hidrocarburos líquidos. El proceso técnicamente es complejo por las reacciones parásitas del vapor de agua que disminuyen el rendimiento y modifican la composición, por lo que su implantación industrial es muy dudosa.

Vía bioquímica

Ofrece dos posibilidades: la fermentación etílica y la metanización.

Para que la fermentación etílica tenga lugar se necesita un sustrato azucarado —fructosa, galactosa, manosa, sacarosa, etc.— que no existe en estos residuos. Sin embargo, su fracción celulósica puede ser hidrolizada —sacarificación— produciéndose el azúcar fermentable.

[1] Intermediate Btu Gas.

Para la hidrólisis pueden seguirse métodos químicos o enzimáticos. Los químicos son rápidos, pero poco específicos y degradan la celulosa con pérdida de hexosas. Los enzimáticos son más específicos y requieren condiciones muy suaves, pero son lentos y precisan de un tratamiento preliminar de tipo químico.

Últimamente se están intentado pretratamientos con vapor a presión, que libera ácidos volátiles que actúan de autohidrolizantes. También se utiliza el peróxido de hidrógeno, o la simple molienda.

El tratamiento hidrolítico habitual es con ácido sulfúrico, diluido. La prehidrólisis transcurre en dos fases. En la primera, realizada en presencia de metanol para inhibir la hidrólisis de las α-celulosas, se liberan los azúcares C_5 (Fig. 20.2). En la segunda se utiliza ácido sulfúrico más concentrado durante un tiempo muy breve; con ella se pretende romper la estructura cristalina y despolimerizar la celulosa hasta un índice de ≈ 130; requiere también la presencia de metanol para evitar pérdidas de α-celulosa.

Por último, la etapa de hidrólisis se realiza con ácido sulfúrico al 0,5%, aunque en la práctica no es preciso añadir ácido ya que lo contiene la pulpa de celulosa-lignina. En el proceso se logran rendimientos de disolución de glucosa del 20%.

La fermentación etílica está haciendo notorios progresos, merced al desarrollo de levaduras que hacen posible la conversión de la xilosa en etanol. Cuando se consiga la conversión simultánea se habrá dado un paso importantísimo en el tratamiento de las biomasas, vía etanol.

La metanización es una fermentación anaerobia que transforma la celulosa o los productos de su despolimerización en una mezcla de metano y anhídrido carbónico, conocida como "biogás".

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\ H_2O \rightleftharpoons 3n\ CH_4 + 3n\ CO_2$$

La reacción global puede seguir dos caminos distintos:

a)
$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\ H_2O \rightleftharpoons 3n\ CH_3 - COOH \quad \text{(acidificación)}$$
$$CH_3 - COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3 - COONH_4 \quad \text{(salificación)}$$
$$CH_3 - COONH_4 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2 + NH_3 \quad \text{(metanización)}$$

b) Acidificación, que también genera inicialmente ácidos carboxílicos y luego:

$$CH_3 - COOH + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ CO_2 + 4\ H_2 \quad \text{(descomposición)}$$
$$CO_2 + 4\ H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\ H_2O \quad \text{(metanización)}$$

Cualquiera que sea el mecanismo, e incluso aunque sucedan los dos, lo cierto es que a partir de 162 g de celulosa, con un rendimiento de un 100%, se deberían producir unos 134 l de un gas, formado por volúmenes iguales de CH_4 y CO_2. En la práctica, los rendimientos no suelen sobrepasar el 75% y el gas está enriquecido en CH_4, debido a que una parte del CO_2 se fija con el NH_3 liberado también en el proceso a partir de las proteínas. La composición del gas, en volumen oscila entre estos límites: CH_4 = 50-60%; CO_2 = 35-40%; H_2 = 1-3%; O_2 = 0,5-1%.

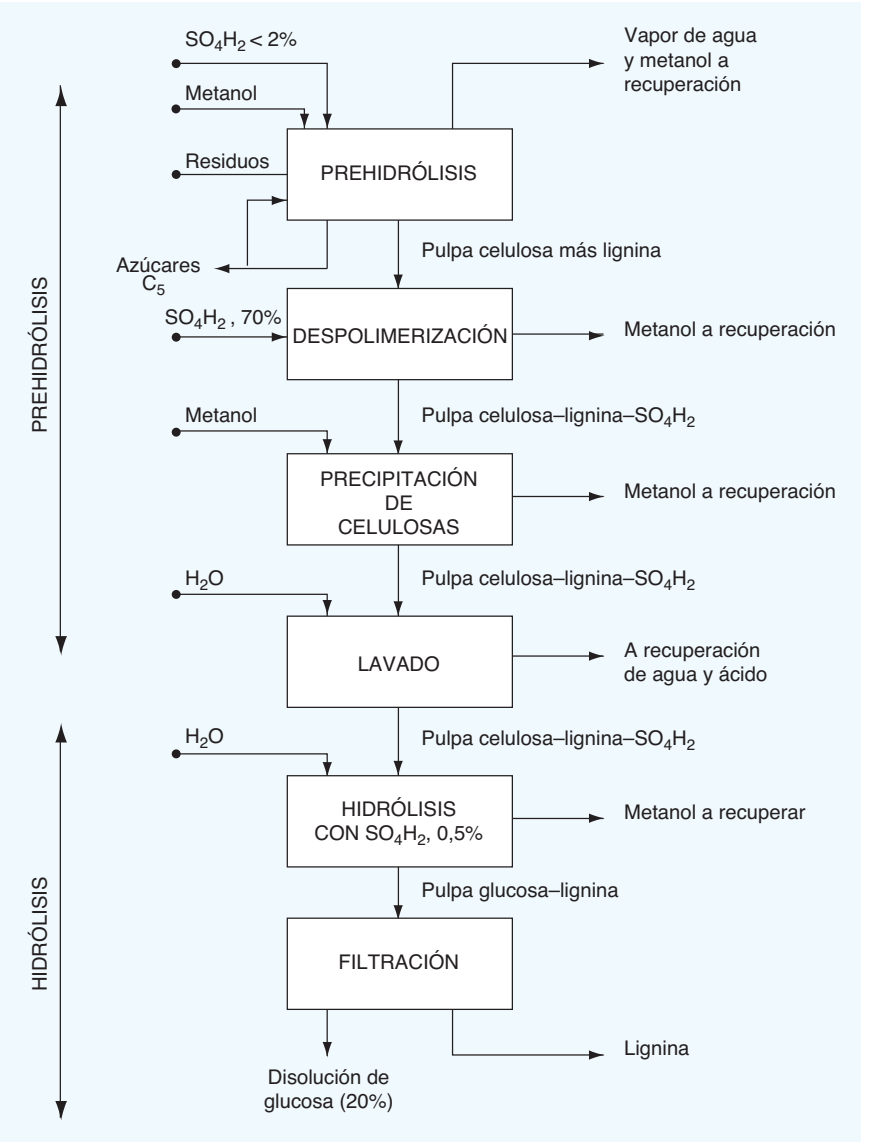


Figura 20.2 Hidrólisis de la celulosa.

Los residuos más adecuados para este tratamiento son los de alto contenido en humedad —inviables para los métodos térmicos—, los de bajo índice de polimerización o de fácil despolimerización, con bajo contenido en lignina, ya que ésta impide el acceso de las bacterias a la celulosa.

Se puede operar en tres intervalos de temperatura: psicrofílico, menos de 25°C; mesofílico, 25-40°C; y termofílico, mayor de 45°C. El más estudiado es el mesofílico, pues el psicrofílico es muy lento y el termofílico descompensa mucho el balance energético.

La fijación recíproca de CO_2 y NH_3 en los efluyentes del proceso y el mantenimiento en los mismos del resto de los nutrientes vegetales —N, P, K, etc.— contenidos en el residuo inicial, permite su aprovechamiento como fertilizante sin riesgo de contaminación, pues durante la anaerobiosis se destruyen los microorganismos patógenos.

El sistema es especialmente adecuado para el tratamiento de residuos ganaderos.

20.2.3.2 Devolución a la agricultura: Obtención de composto

La materia orgánica constituye parte esencial de la estructura de un suelo agrícola, pues le da estabilidad y aireación, contribuye a la mejor retención de agua, disminuye las necesidades de nutrientes inorgánicos, se comporta como un agente de liberación lenta, constituye la fuente de alimentación de los microorganismos del suelo, etc., siendo, en suma, un eficaz protector contra la creciente desertización. El contenido de materia orgánica en un suelo no debe ser inferior al 1,7% en los de secano y al 3,4% en los de regadío. Sin embargo, en España, el contenido medio de los suelos no supera el 1%.

Parece claro que uno de los destinos preferentes de los residuos vitales es su devolución a la producción agrícola. Pero no es posible hacerlo tal como se generan; hay que someterlos a un proceso de adecuación —conocido como *compostado*— para degradar biológicamente los polímeros lignocelulósicos, transformándolos en *humus* —mezcla de ácidos húmicos y fúlvicos— que es la materia orgánica idónea para el suelo.

El compostado no es sino una fermentación aerobia, de carácter exotérmico, que transcurre en dos fases, una mesofílica, degradativa, y otra de maduración en la que se fuerza la oxidación y se estabiliza el producto.

El incompleto conocimiento del compostado es la causa del escaso desarrollo de las tecnologías para su fabricación, en buena parte artesanales. Hay sistemas de fermentación natural o espontánea, en montones o hileras, y hay también fermentaciones aceleradas en pilas de digestión. En este último caso se controlan mejor las variables operativas, se acorta el tiempo de proceso, se seleccionan los residuos a tratar y se obtiene un producto de composición más constante.

La fase mesofílica se mejora combinando los métodos químicos y biológicos; éstos consisten en el inóculo de bacterias específicas capaces de degradar el sustrato lignocelulósico, o las sustancias químicas generadas en la fermentación y los restos de productos agroquímicos presentes en la biomasa residual. Con análogo fin pueden emplearse determinados tipos de hongos capaces de alimentarse con los productos que se forman al degradarse la lignina.

El compostado permite devolver al suelo buena parte de los nutrientes —N, P_2O_5 y K_2— contenidos en los residuos en cuantía pequeña, aunque no despreciable, como se ve en la tabla 20.5.

Tabla 20.5 Contenido de nutrientes en residuos vitales.

Residuo	Contenido en %		
	N	P_2O_5	K_2O
Agrícolas y forestales	0,5-2,5	0,5-2,2	0,1-2,4
Estiércol vacuno y equino	0,5-2,0	0,1-1,2	0,3-1,0
Estiércol ovino	0,5-2,0	0,3-1,3	0,1-0,6
Estiércol gallina	1,7-3,2	1,9-3,2	1,5-2,2

Hay otros residuos ganaderos —harina de sangre, de huesos, de pezuñas— cuyos contenidos en nutrientes son más elevados y pueden utilizarse directamente como fertilizante sin necesidad de compostarlos.

20.2.3.3 Empleo en la alimentación ganadera

La especial capacidad de algunos animales para digerir productos fibrosos —rumiantes— hacen que la alimentación ganadera sea un destino muy idóneo para los residuos agrícolas. Conocido es el empleo de la paja, pero también son susceptibles de uso residuos de la vid, del olivar, de la remolacha azucarera, de cultivos industriales —como girasol, algodón, cacahuete, etc.—, los forestales e, incluso, los ganaderos.

El uso de residuos ganaderos como fertilizante ha dejado de tener interés, pues tiene un aprovechamiento más directo e inmediato en la alimentación animal. Su valor económico es muy superior — entre tres y diez veces— si se emplea como alimento en lugar de hacerlo como fertilizante, por adelantar su posición en la cadena trófica.

Su empleo para la alimentación ganadera está condicionado por su baja digestibilidad, su composición no equilibrada de nutrientes y por la presencia de contaminantes y dificultad de conservación. Los cuatro factores tienen gran importancia, aunque sólo nos vamos a detener en la mejora de la digestibilidad por ser donde los tratamientos constituyen un proceso químico industrial.

La falta de digestibilidad, en especial para los no rumiantes, es consecuencia de la estructura molecular, o macromolecular, que hace inaccesible el sustrato a las enzimas digestivas. El tratamiento más simple es la molienda, por el aumento de velocidad de reacción consecuente al aumento de superficie específica. Pero esto no basta, pues las moléculas proteínicas de las enzimas son demasiado grandes para atravesar los orificios celulares que pueden crearse con la molienda. Se precisa romper la propia estructura química del sustrato, es decir, los enlaces químicos de la lignina y de los ésteres constituyentes de la pared celular.

El primer procedimiento data de una Patente Británica de 1919 y estaba basado en una hidrólisis con una disolución de hidróxido sódico al 1,5%, a temperatura y presión ordinarias. Los álcalis disuelven la lignina y la sílice, rompen las estructuras cristalinas de la celulosa, provocan despolimerizaciones, hidrolizan los ésteres de la pared celular y, consecuentemente, incrementan el área superficial. El método incial ha tenido mejoras, entre las que cabe citar:

– Tratamientos en caliente y a presión: mejoran los rendimientos de digestibilidad, pero encarecen energéticamente el proceso.

- Tratamientos con disoluciones alcalinas más concentradas: con disolución de NaOH al 4-5% pero se producen pérdidas de sustrato.
- Sustitución del NaOH por cal: se abarata el coste pero se disminuye algo la digestibilidad.
- Empleo de amoníaco: es el procedimiento más aceptado, pues es de fácil equipamiento —bolsas de plástico—, aunque también se emplean reactores a presión. Una ventaja es que contribuye a paliar los bajos contenidos proteínicos de muchos de los residuos. El gas amoníaco accede con facilidad al sustrato, pero comporta un cierto riesgo de toxicidad. En sustitución del amoníaco se emplean también disoluciones de urea, sulfato, carbonato y bicarbonato amónico.
- Tratamiento con vapor de agua a presión: está prácticamente descartado porque se necesitan presiones de 21 kg/cm^2, y son, por tanto, de alto consumo energético.

20.3 RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

20.3.1 Origen, naturaleza y producción

Los desperdicios y vertidos sólidos domésticos — conocidos como *Residuos Sólidos Urbanos*, y abreviadamente RSU— constituyen uno de los problemas a que de manera ineludible ha de hacer frente con eficacia cualquier Administración Municipal.

La generación media de RSU en España oscila entre 0,6 y 1 kg/persona y día. Su producción crece con el tiempo y con el tamaño de las ciudades, dos factores consecuentes con el grado de desarrollo. Su composición es heterogénea y, además, varía, lógicamente, según las estaciones y las áreas geográficas. Sus componentes se fraccionan en tres grandes grupos: materias inertes, fermentables y combustibles; que a su vez, para los fines de su tratamiento y recuperación, pueden ser objeto de desglose, tal como se puede ver en la tabla 20.6.

Tabla 20.6 Generación media de RSU en España.

Fracción	Tanto por ciento
Inertes	11,5
Metales	3,0
Vidrio	6,0
Tierras y escombros	2,5
Combustibles	33,5
Papel	13,0
Carbón	7,0
Plástico	20,0
Maderas	2,5
Gomas y cueros	0,5
Textiles	1,5
Materia orgánica fermentable	55,0
TOTAL	100

Tabla 20.7 Sistemas de tratamiento de los RSU en España.

Sistema	% de los residuos sólidos generados	
	1983	1989
Vertido incontrolado	46,0	30,2
Vertido controlado	35,0	47,1
Compostaje	14,5	17,8
Incineración	4,5	4,9

20.3.2 Sistemas de tratamiento y eliminación

Dada la composición de los RSU, es evidente que tienen un valor potencial cierto, que se evalúa en unas 1000 pts/t. Independientemente de su valor, los RSU son productos ineludibles y de forzosa eliminación. El problema está en hacer mínima la deseconomía a que obliga su anulación.

Los sistemas de tratamiento más utilizados son: el vertido controlado, la incineración y el fraccionamiento y reciclado. En la tabla 20.7 se recoge la evolución de estos sistemas.

El *vertido controlado*, no es otra cosa que su depósito en lugares geográfica y geológicamente adecuados, tras el oportuno acondicionamiento para conseguir su permanencia y evitar la contaminación de aguas subterráneas por los lixiviados que puedan originarse por las aguas de lluvia. Es el más empleado porque es el de menor coste. Sin embargo, las inversiones relativas se están elevando a causa de las recientes exigencias, a lo que se une la escasez de emplazamientos cercanos a las urbes. Ambas circunstancias hacen prever su declive.

El *compostado* es un tratamiento aplicable sólo a la fracción de materia orgánica fermentable, que está constituida por residuos de origen vital generados en el ámbito doméstico[1]. Ello comporta una tecnología de fraccionamiento o clasificación del conjunto (RSU) que empieza a difundirse en nuestro país, y que por su importancia se trata separadamente.

20.3.3 Incineración de RSU

Es un sistema cómodo que permite reducir el peso de los RSU en un 70%, necesita poco espacio y aligera los costes de transporte ya que la planta puede situarse en áreas relativamente próximas a la urbe.

Sin embargo, tiene varios inconvenientes técnicos y económicos, especialmente los segundos, a causa de que requieren una elevada inversión, incrementada en la actualidad por las exigencias comunitarias de depuración de los gases emitidos; el 50% de la inversión de una planta de incineración de RSU se destina a las instalaciones de depuración de gases.

El desarrollo de la técnica del lecho fluidizado, caracterizado por su alta capacidad unitaria de tratamiento, que alcanza en este momento las 300 t/día por horno, ha favorecido su extensión en Europa y América. El primer horno de este tipo se ins-

[1] Véase lo dicho en este mismo capítulo sobre compostado.

taló en Japón en 1974, y desde entonces se ha recorrido un largo camino. Los actuales hornos de incineración de RSU han resuelto los problemas de fluidización incorporando arena silícica, como sólido coadyuvante e inerte, que permite utilizar la inercia calorífica para la combustión de los residuos. La arena del lecho se mezcla con cal, o con dolomita, para fijar los ácidos volátiles que se generan. En estas condiciones los costos de las instalaciones complementarias de depuración se reducen al 30% de la inversión total de la planta.

En España hay unas 12 incineradoras, que operan con depuración de gases[1].

20.3.4 Fraccionamiento y reciclado de RSU

El fraccionamiento de los residuos para su posterior reciclado es, sin duda, el tratamiento más atractivo que se les puede dar. Sus costes son hoy prohibitivos.

Desde hace 20 años el fraccionamiento y la clasificación se han comenzado a implantar como fase previa al reciclado. Dada la heterogeneidad de los RSU, hay que aprovechar las diferencias entre las propiedades físicas de los componentes para diseñar la clasificación: densidad, dureza, tamaño, coeficiente de fricción, propiedades magnéticas, propiedades eléctricas, etc.

Las fracciones se suelen clasificar en dos categorías: las de baja y las de alta rentabilidad. Entre las primeras están el papel, el cartón y el vidrio, mientras que se consideran de alta rentabilidad las chatarras férricas y de aluminio y el plástico duro.

A pesar de que la recuperación de papel y cartón está clasificada como de baja rentabilidad, se trata de una actividad que, en España, puede evaluarse en unos 25 000 millones de pesetas anuales. La pasta obtenida a partir de papel reciclado es de calidad inferior a la obtenida a partir de celulosa virgen, pero se disminuye a la cuarta parte el consumo energético, además de incorporar al ciclo de uso un 20% de los RSU producidos. El reciclado no puede ser total, por la degradación polimérica que sufre el papel recuperado.

En cuanto al vidrio, el reciclado de 1 t ahorra 1,2 t de materia prima y 100 kg de petróleo.

> El ahorro de energía se deriva de dos sumandos. De una parte, del menor consumo para el arranque y transporte de la materia prima, estimado en una cantidad equivalente de 65 kg de petróleo/tonelada de vidrio, en tanto que la operación de recogida del vidrio usado se evalúa en unos 15 kg de petróleo/tonelada. De otra, las menores necesidades energéticas para la fusión del vidrio reciclado.

La realidad es que nunca se emplea exclusivamente vidrio reciclado, sino mezclado en diferentes proporciones con materia prima virgen.

> Para el 60% de reciclado y 40% de materia prima virgen se ahorra un 20% de energía. Otras estimaciones menos optimistas cifran el ahorro en un 2% por cada 10% de vidrio reciclado. El consumo energético a partir de materias primas originales es de unas 2 termias por tonelada de vidrio producido.

---

[1] La C.E ha publicado el 8-6-89 una Directiva con los límites de emisión para incineradoras de RSU. Para las de capacidad superior a 3 t/hora, los límites son (expresados en mg/Nm^3): Polvo: 30; ClH: 50; FH: 2; SO_2: 300; Pb + Cr + Cu + Mn: 5; Ni + As: 1; Cd + Hg: 0,2.

Tabla 20.8 Composición de las fracciones de metales no férreos de RSU.

Fracción ligera	%	Fracción pesada	%
Aleaciones de aluminio	78,6	Bronces, latón	56,4
Bronces, latones	5,0	Cobre	11,7
Cobre	1,4	Cinc	3,9
Material magnético	3,3	Níquel	7,2
Combustibles	9,5	Plomo	6,6
Otros no metálicos	2,2	Aluminio	2,8
		Material magnético	6,4
		Combustibles	1,1
		Otros no metálicos	3,9
TOTAL	100	TOTAL	100

La mayor parte del material férrico contenido en los RSU tiene su origen en envases metálicos de conservas, tapones, precintos, productos de limpieza o de tocador, etc., que son todos estañados, lo que es motivo de graves dificultades para su reempleo; pero esto, a su vez, constituye un incentivo para la separación de este metal, en general muy diseminado y caro.

La recuperación de los materiales magnéticos, puede ser más o menos laboriosa, pero técnicamente factible.

Los RSU contienen también metales no férreos, —cinc, cobre, aluminio, níquel, etc.—, de recuperación más difícil, pero de interés económico.

En la figura 20.3 se recoge en esquema el procedimiento diseñado por la empresa Warren Spring Laboratory, que permite separar tres fracciones metálicas: una clasificación por tamaños, seleccionando para la recuperación de metales la fracción comprendida entre 50 y 200 mm. Por métodos magnéticos separa después una fracción rica en hierro y, posteriormente, los materiales ligeros y vidrios. A continuación, mediante molienda y tamizado, se aísla una fracción fina enriquecida en metales no férreos, de la cual a su vez, por separación húmeda, se obtiene una fracción rica en caucho. Finalmente, por métodos balísticos, llega a una fracción ligera, rica en aluminio, y otra, más pesada, rica en cobre. La composición de ambas fracciones se exponen en la tabla 20.8.

El consumo de energía para obtener aluminio a partir de productos reciclados se estima que es sólo del 4% del que se necesita cuando se parte de bauxita. En los otros casos los ahorros son menos significativos, como se observa en la tabla 20.9.

Tabla 20.9 Comsumo energético para la obtención y recuperación de algunos metales.

Metal	Consumo energético (termias/t)	
	De mineral	**De reciclado**
Aluminio	44 600	1700
Hierro	3 700	1400
Cobre	11 600	1500

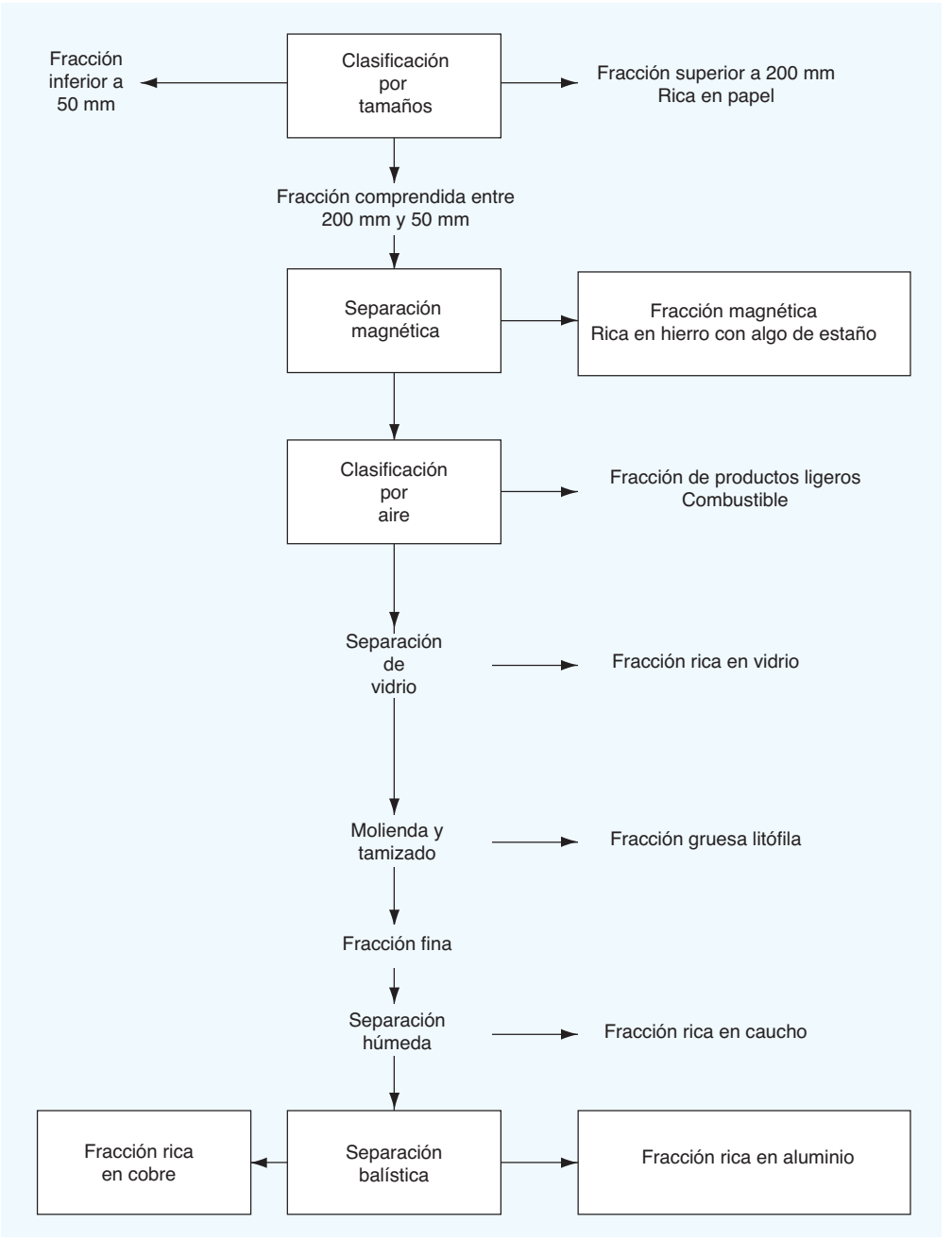

Fracción inferior a 50 mm
Clasificación por tamaños
Fracción superior a 200 mm Rica en papel
Fracción comprendida entre 200 mm y 50 mm
Separación magnética
Fracción magnética Rica en hierro con algo de estaño
Clasificación por aire
Fracción de productos ligeros Combustible
Separación de vidrio
Fracción rica en vidrio
Molienda y tamizado
Fracción gruesa litófila
Fracción fina
Separación húmeda
Fracción rica en caucho
Fracción rica en cobre
Separación balística
Fracción rica en aluminio

Figura 20.3 Esquema de sistema de clasificación para obtener tres fracciones metálicas.

A esto hay que añadir, sobre todo en el caso del aluminio, que los procesos son menos contaminantes.

En España (ENADIMSA) se ha desarrollado un procedimiento en el que la clasificación se hace mediante separación neumática, mecánica, magnética y balística, recuperando la chatarra a través de dos etapas de separación magnética, con el fin de separar los magnéticos estañados de los sin estañar. El esquema de la figura 20.4 representa un proceso básico, aunque no incluye las líneas para separar papel, plástico denso y plástico ligero, para recuperar el vidrio de la fracción inerte, y para la fermentación de la materia orgánica.

Los sistemas de tratamiento integral son los más interesantes desde el punto de vista de la conservación de recursos, pero resultan económicamente dudosos. De aquí que, en la actualidad, se intente un fraccionamiento en origen, contando con la colaboración de los cuidadanos.

20.4 CONCEPTOS GENERALES SOBRE LA GESTIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS

La gestión correcta de residuos sólidos presenta, como se acaba de ver, no pocas dificultades derivadas de su volumen y heterogeneidad, en unos casos, de la dispersión con que se generan y de los elevados costes de recogida, en otros. A esto hay que añadir, a veces, los problemas de toxicidad, los de impacto ambiental y la dudosa economía de los procesos de tratamiento y reciclado.

Las directrices básicas de la gestión de residuos sólidos se pueden resumir en cinco puntos:

a) No se debe dar por convertido en residuo ningún tipo de materia, mientras exista una posibilidad de ser utilizada para fines posteriores. Si estos no existen habrá que investigarlos.

b) Para los residuos de origen vital, la naturaleza, a través de sus propios mecanismos, ya ofrece modelos para el reciclado y nueva puesta en uso de la materia degenerada.

c) Cuando la acumulación de residuos sea condición necesaria para eliminarlos, deberán quedar garantizadas la estanqueidad, la conservación, la localización y la identificación, de manera que se asegure la protección de quienes los manipulan y del medio ambiente.

d) La generación de residuos tóxicos deberá ir seguida de los tratamientos adecuados hasta hacerlos inertes y acumulables, sin perjuicios ni riesgos.

e) La eliminación de residuos debe considerarse parte de los procesos que los originan, procesos que sólo quedarán completos cuando tales residuos lo sean realmente y no impliquen perjuicios para terceros.

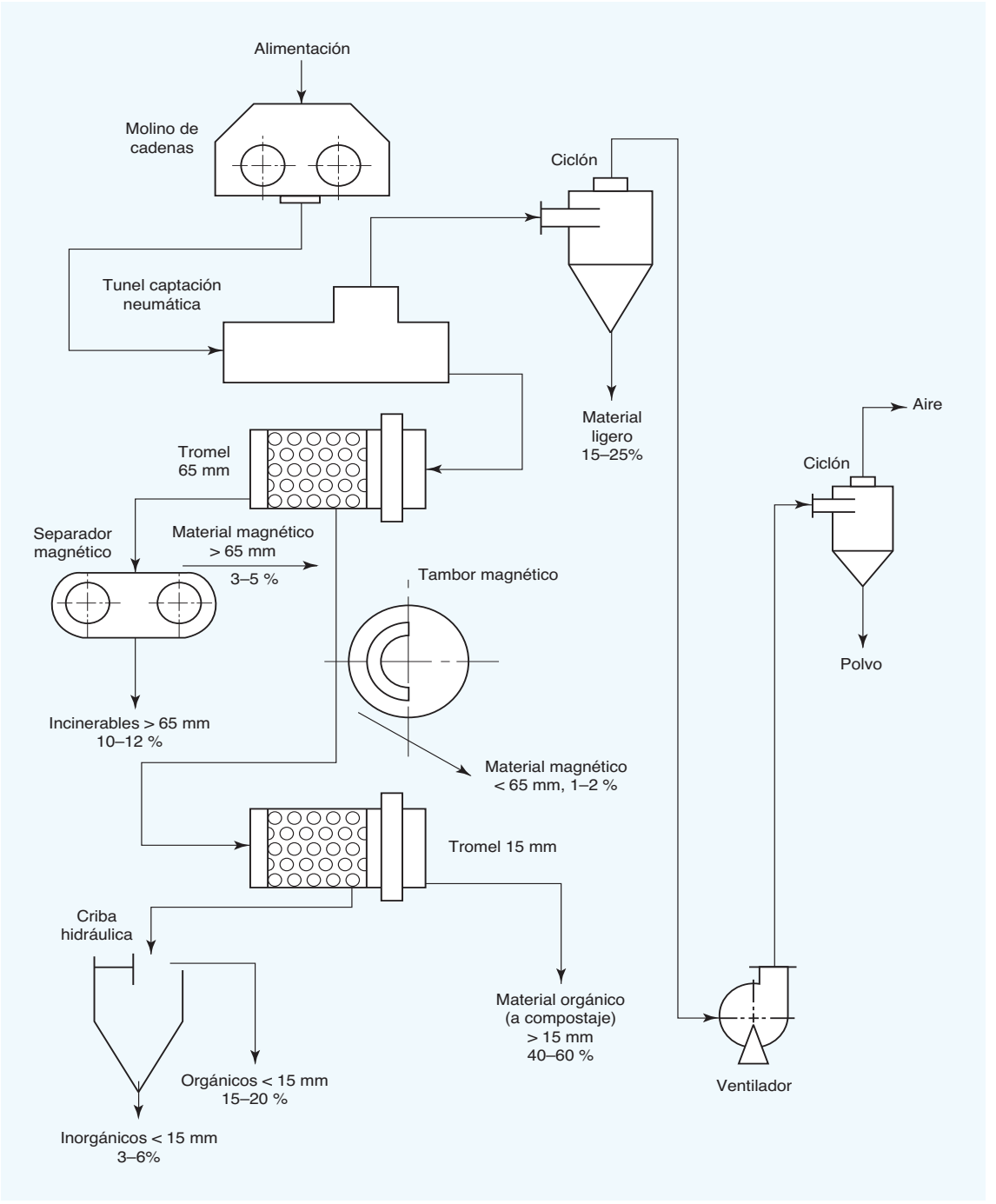


Figura 20.4 Tratamiento de residuos sólidos en bruto.

EJERCICIOS

1. ¿Qué es un residuo? ¿Por qué se producen? ¿Cuál es su origen?
2. ¿De qué orden es la producción neta de la biomasa primaria? ¿Cuáles son los orígenes de la biomasa residual?
3. ¿Cuál es la composición básica de los residuos de origen vital?
4. ¿Por qué son contaminantes los residuos de origen vital? ¿Cuál es su impacto contaminante sobre el suelo? ¿Y sobre el agua?
5. ¿Cuáles son las opciones de aprovechamiento energético por vía térmica de los residuos de origen vital? ¿ Cuáles son sus principales condicionantes? ¿Qué son los G.N.S y el I.B.G?
6. ¿Qué es lo que técnicamente se conoce como biogás? ¿Cuánto biogás, en volumen, puede obtenerse de 100 gramos de celulosa? ¿Cuál es su composición teórica? ¿Cuál es la real y por qué?
7. ¿Se puede metanizar la lignina? ¿Tienen alguna aplicación los vertidos de la fermentación anerobia? ¿Son biológicamente tóxicos o contaminantes?
8. ¿Qué es la sacarificación? ¿Cuáles son los principales inconvenientes y ventanjas de las hidrólisis químicas y enzimáticas de la celulosa?
9. ¿Por qué hay que separar los azúcares C_5 antes de hidrolizar a fondo la celulosa? ¿Cuáles son las directrices actuales en la fermentación etanólica?
10. ¿Qué es el compostado de la biomasa residual? ¿Por qué no se debe añadir al suelo agrícola una biomasa residual sin compostar?
11. ¿Tienen valor fertilizante los residuos de origen vital? ¿De qué orden son sus contenidos en N, P_2O_5 y K_2O?
12. ¿Cuál es la causa de la falta de digestibilidad de los residuos agrícolas? ¿Cómo puede mejorarse la digestibilidad? ¿Cuál es el objeto básico de los tratamientos de mejora?
13. ¿Pueden emplearse los residuos ganaderos en la alimentación ganadera? ¿Por qué? ¿Cuáles son sus ventajas y limitaciones? ¿Cómo pueden superarse éstas?
14. ¿Qué son los RSU? ¿Dónde y cuándo se generan? ¿Cuál es su composición?
15. ¿Cuál es el tratamiento más generalizado de los RSU? ¿Tiene algún valor potencial o real? ¿Qué es un vertido controlado?
16. ¿Qué ventajas o inconvenientes tiene la incineración de los RSU? ¿Qué tipo de hornos son los más aconsejables para la incineración?
17. ¿Qué propiedades se utilizan en los procesos de fraccionamiento y clasificación de los RSU? Señálense algunas de las fracciones de alta y de baja rentabilidad.
18. ¿Cuál es la calidad de la pasta de papel obtenida por reciclado?
19. ¿Cuál es el ahorro energético en el reciclado del vidrio?
20. ¿Qué metales podrían recuperarse de los RSU? ¿Hay ahorro energético en el reciclado de metales?
21. Enumérense brevemente las directrices básicas para una gestión de residuos.

BIBLIOGRAFÍA

JIMENEZ GOMEZ, S. "Los residuos de origen vital: ¿Problemas o recurso?" Real Academia de Farmacia. Madrid. 1991.

BECK, S.R. y HALLIGNA, J. E. "Utilization and Recycle of Agricultural Wastes and Residues". C.R.C. Press. Boca Raton. Florida 1980.

Mc HALE. "Ecología Context". George Braziller. New York. 1970.

MOPU. "Medio Ambiente en España. 1989". Madrid, 1990.

VIAN, A. "Técnica y Medio Ambiente". Real Academia de Farmacia. Madrid. 1984.

VIDO, L. "Dossier. El Consejo Europeo". Centre Européen du Kichberg. Luxemburgo. 1990.

COMISIÓN MUNDIAL DEL MEDIO AMBIENTE Y EL DESARROLLO. "Nuestro Futuro Común". 1988.

GLASAR, J. A. En "Alternative Waste Treatment Sistems". Elsevier. London. New York, 1988.

RODRIGUEZ JIMENEZ, J. J. "Aprovechamiento de los residuos forestales por pirólisis convencional". Edit. Tomás Cordero. Málaga, 1987.

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

21

LA BIOSFERA VI: LA FLORA MARINA COMO FUENTE DE MATERIAS PRIMAS QUÍMICO-INDUSTRIALES

Prof. Dr. A. VIAN

21.1 Clasificación de las algas

21.2 Composición de las algas y aprovechamiento general

21.3 Las algas rojas (Rodofíceas)

21.4 Las algas pardas (Feofíceas)

21.5 Aplicaciones generales de los ficocoloides

21.6 Las algas microscópicas (fitoplancton)

21.7 Otros datos sobre la industria de las algas

Ejercicios

Bibliografía

El mar, además de las sales disueltas cuyo aprovechamiento se estudió en el capítulo 5, puede interesar industrialmente por la vida que en su seno se desarrolla. De ésta, los organismos animales son objeto de la industria pesquera y los subproductos de la misma no se incluyen por ahora en este libro, ya que los más importantes desde el punto de vista químico, las grasas de peces, quedaron implícitamente considerados en el capítulo 18. El objeto del presente tema es el aprovechamiento químico-industrial de las *plantas marinas*.

En grandes líneas se pueden distinguir dos tipos de plantas marinas: las *zosteras* —grupo de las fanerógamas— y las *algas* —grupo de las criptógamas.

> De las zosteras se aprovecha en algunos países la fibra celulósica que constituye el esqueleto de estas plantas, por lavados repetidos, blanqueado químico y secado final. Es una celulosa no muy pura, pero muy elástica, ligera y poco inflamable, por lo que su principal aplicación es como materia de embalaje, como guata para relleno de asientos, etc. La relativa dificultad de su purificación en grado suficiente parece haber sido la causa de que no haya tenido aceptación para papelería y fibras.

El verdadero interés químico-industrial, dentro de las plantas marinas, está en las algas.

21.1 CLASIFICACIÓN DE LAS ALGAS

Las algas, con los hongos, pertenecen a la más baja agrupación de las talofitas. Se clasifican en siete clases: clorofíceas (verdes), cianofíceas (azules), euglenofíceas, pirrofíceas, crisofíceas, rodofíceas (rojas) y feofíceas (pardas).

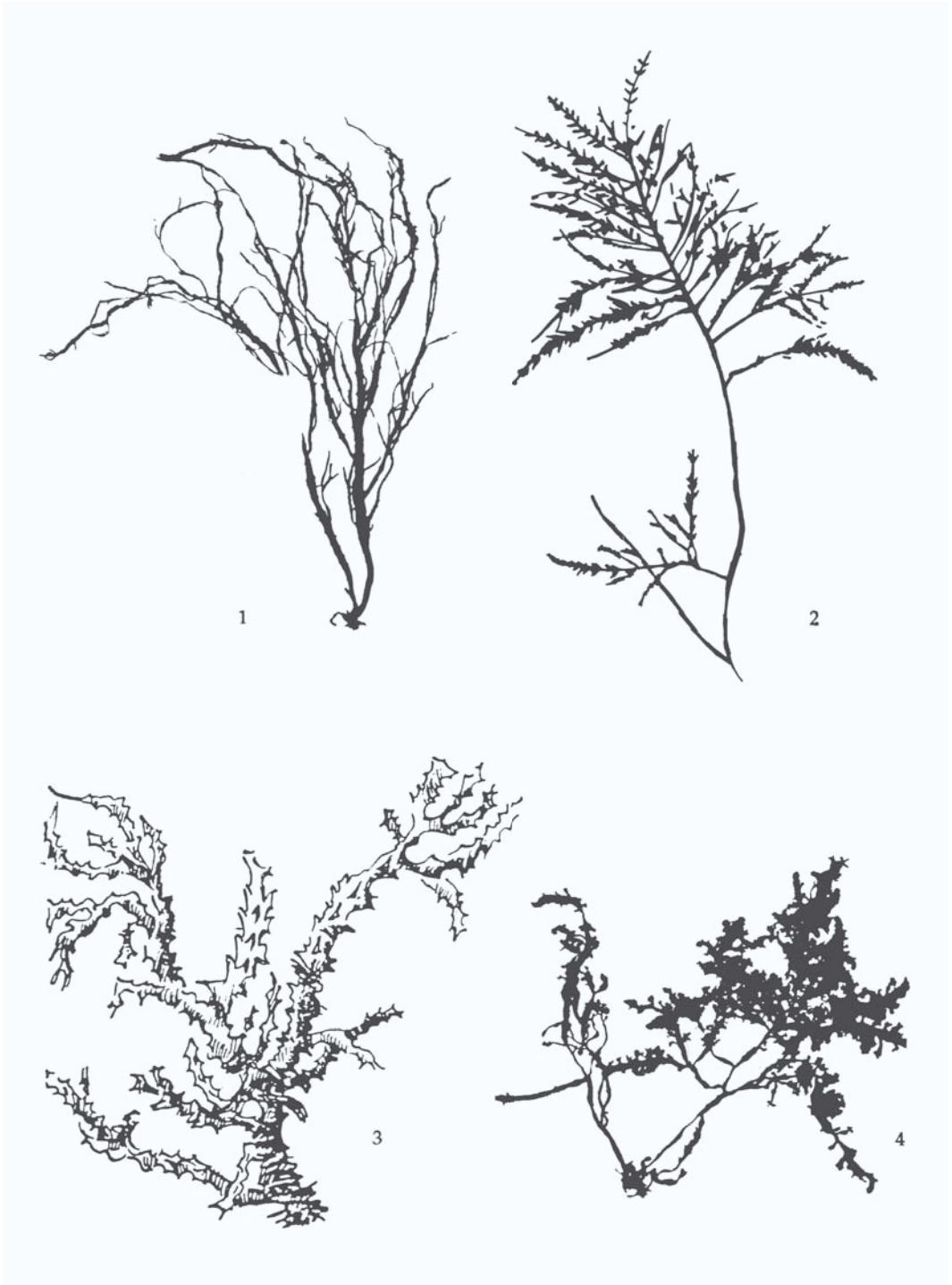
Sólo las dos últimas (rojas y pardas) tienen interés actual, aunque todas ellas se aplican desde hace tiempo para abonado de las tierras de cultivo —previo lavado, desecación y pulverización— tanto por su materia orgánica como por su apreciable contenido en N, P y K y también oligoelementos.

Algunas especies se utilizan de antiguo como alimento y como forraje, y aún como medicamento. Especialmente en Japón y en China se utilizan como alimento varias especies de *Laminaria* y de *Porphyra* (roja). Se calcula que cada hectárea de superficie marina puede dar 100 t de algas, sin que sean necesarios abonos y otros cuidados, pues la composición del agua se mantienen inafectada por el cultivo. Las necesidades humanas básicas de proteínas pueden suplirse, en principio, con los 30 g de proteína contenidos en 100 g de alga seca, equivalentes a 1,4 kg de alga natural.

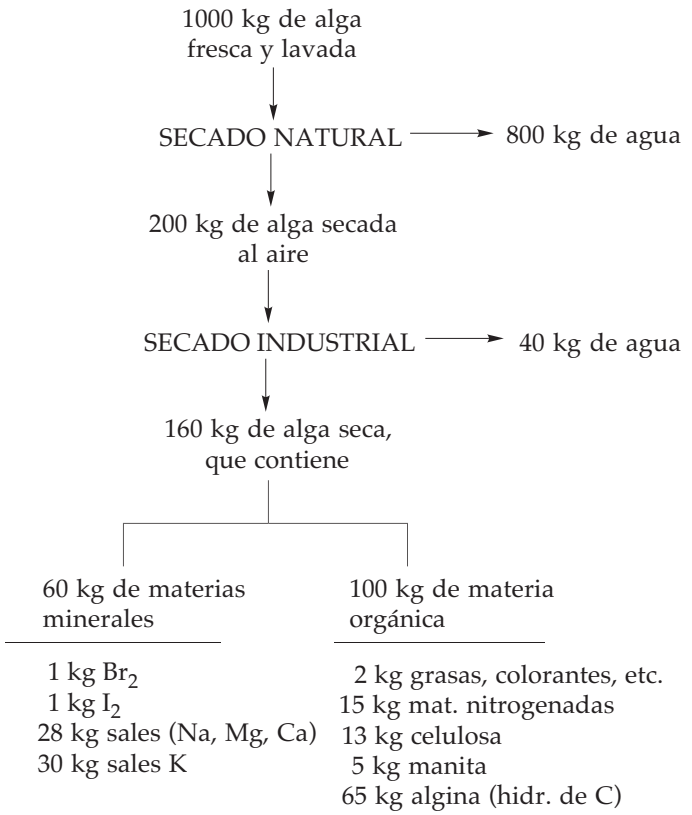
En lo que sigue se estudiarán sólo las posibilidades de algunas algas rojas y las pardas. Y después, las de las algas microscópicas o fitoplancton.

21.2 COMPOSICIÓN DE LAS ALGAS Y APROVECHAMIENTO GENERAL

Varía apreciablemente con los géneros y especies. Para fijar ideas véase la composición del alga feofícea *Laminaria flexicaulis*, que se da en las costas gallegas, aunque los contenidos que se indican varían con la localidad, la estación y otras causas:



Aspecto de algunas algas industriales. 1, *Gelidium lingulatum* (Chile); 2, *Gelidium sesquipedale* (Galicia, España); 3, *Eucheuma spinosum* (Japón); 4, *Gelidium pristoides* (Sudáfrica).


1000 kg de alga fresca y lavada
SECADO NATURAL
800 kg de agua
200 kg de alga secada al aire
SECADO INDUSTRIAL
40 kg de agua
160 kg de alga seca, que contiene
60 kg de materias minerales
1 kg Br2
1 kg I2
28 kg sales (Na, Mg, Ca)
30 kg sales K
100 kg de materia orgánica
2 kg grasas, colorantes, etc.
15 kg mat. nitrogenadas
13 kg celulosa
5 kg manita
65 kg algina (hidr. de C)

Esta composición explica su aplicación como *fertilizante* y también que en otros tiempos se incineraran las algas de este tipo, secas, para extraer de las cenizas, por lixiviación, disoluciones de *bromuro* y *yoduros alcalinos*, de las que se separaban estos elementos y se recuperaban las *sales potásicas*.

Actualmente, las sales potásicas más baratas son las de mina (Capítulo 11); el bromo se extrae directamente del agua del mar o de las aguas madres de ClNa (Capítulo 5) y el iodo se separa en forma ventajosa al beneficiar los yacimientos de nitrato de Chile. De ahí que la verdadera pretensión actual de la industria química respecto a las algas sea esa parte sustantiva hidrocarbonada y polímera —algina, carragén, agar, etcétera, depende de la materia prima— que unida a pequeñas cantidades de celulosa constituye la materia estructural de la planta. Como subproductos se obtienen a veces —depende de la especie de alga de que se trate— otros productos también hidrocarbonados, pero de *reserva*, como la manita y los elementos halógenos.

Los polisacáridos estructurales, llamados también "celulosas marinas" son materias mucilaginosas, ficocoloides, macromoleculares, que dan con agua *dispersiones muy viscosas* capaces de *gelificar* a la temperatura ordinaria. Estas propiedades son la base de sus aplicaciones más importantes, como luego se verá.

21.3 LAS ALGAS ROJAS (RODOFÍCEAS)

Las algas rojas deben su color más o menos rojizo o violáceo a la presencia de un colorante rojo —ficoeritrina— que es un cromoproteido derivado de la unión de un prótido simple y un grupo cromóforo tetrapirrólico semejante a la bilirrubina; es insoluble en el agua salada, soluble en agua dulce, descomponible por la luz y los álcalis.

Industrialmente se aprovechan varias especies de los géneros *Chondrus*, *Gigartina*, *Eucheuma* y *Furcellaria*, que contienen un 60-75% del mucílago llamado *carragén*; y también varias especies de *Gelidium* y de *Gracillaria* de las que se extrae el *agar-agar*. El carragén y el agar son los dos ficocoloides más importantes extraíbles de las algas rojas.

21.3.1 Extracción; obtención de agar y de carragén

Las algas deben ser de recolección reciente, pues durante el almacenamiento pierden mucílago por despolimerización y fermentación. Se recolectan, pues, las algas vivas, modernamente por métodos mecanizados, y en la temporada adecuada. La forma de recolectarlas influye mucho en el coste de producción.

Se extienden, para orearlas y que pierdan color, y se lavan con agua dulce fría para eliminar la sal, la arena, los foraminíferos y los moluscos adheridos.

Después se extrae el mucílago con agua casi a ebullición, en calderas abiertas. También se opera a presión, con lo que se acelera la extracción, aunque se extrae menos cantidad y, en parte, se despolimeriza el mucílago, perdiendo calidad.

Cada tonelada de algas exige unos 11 m^3 de agua de extracción acidificada con SO_4H_2 hasta pH = 4-6 (mejor con ácidos orgánicos débiles) para provocar una ligera hidrólisis que facilite la dispersión del macrocoloide. Así se obtienen disoluciones de mucílago del 1%; no más, para evitar su gelificación prematura, y porque la dispersión es ya muy viscosa a esa concentración y, por tanto, difícil de filtrar para eliminar impurezas —celulosa, por ejemplo—. Por último, se decolora con hipoclorito o bisulfito sódico y, por fin, se coagula enfriándola en recipientes de poco fondo. El gel se corta y se lleva al secadero de donde sale una sustancia pulverulenta o en escamas, según la forma de secarla.

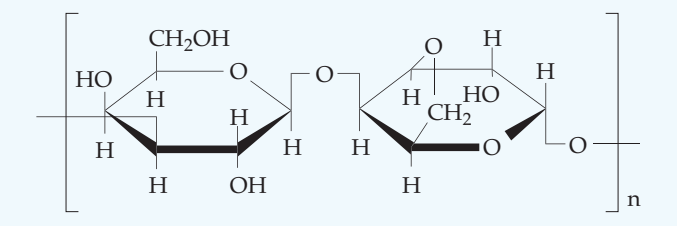
> Las instalaciones que se montan actualmente se basan en los últimos adelantos de la tecnología química: extracción en cascada o contracorriente, separación centrífuga —en vez de filtración—, secado por pulverización, decoloración por adsorción, etc.

Las impurezas frecuentes en el mucílago final son: otras gomas de inferior calidad —"agaroides"— proteínas, azúcares y sales, constituyentes todos del alga. La pureza, pues, de los productos finales depende de las características del alga, la selectividad de la cosecha y la forma de extracción. De ahí la existencia en el mercado de productos genéricamente iguales pero específicamente distintos, como el agar japonés, el australiano, el danés, etc. El agar español es de primera calidad.

21.3.2 Constitución química de los productos

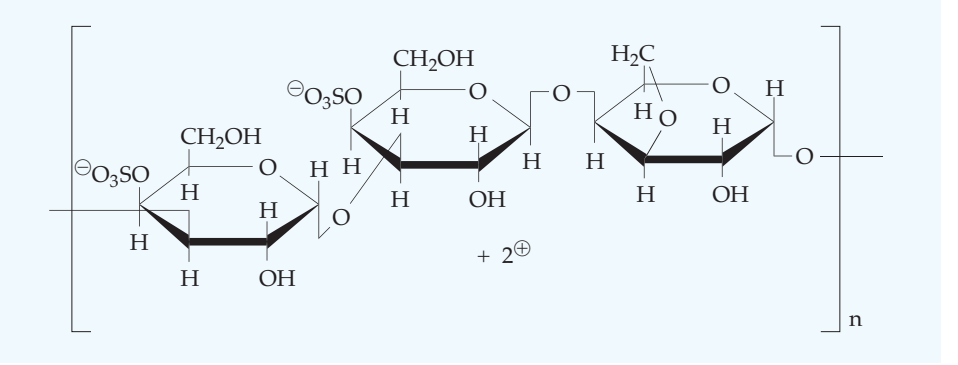
Tanto el agar como el carragén son polisacáridos ficocoloidales constituyentes de las paredes celulares, que actúan como membrana de diálisis y cambio iónico con su ambiente. No se conoce la constitución de los productos al 100%.

El *agar* está formado por no menos de un 75% de agarosa, polisacárido resultante de la unión alternada de unidades δ-galactopiranosa β 1-4 con unidades de 3,6-anhidro-1-galactopiranosa α 1-3.

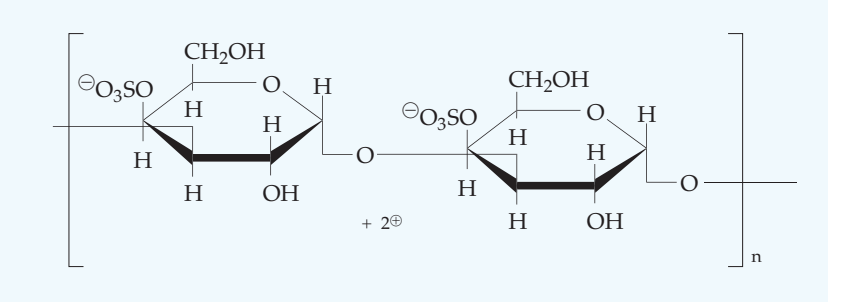


Cada 10 unidades de d-galactopiranosa una de ellas está esterificada por una acidez sulfúrica. El peso molecular varía mucho con la especie de planta y la mayor o menor despolimerización provocada en la extracción; oscila entre 5000 y 30 000, por osmometría. Por otros métodos, y para productos extraídos en el laboratorio, se han obtenido valores de 160 000.

El carragén es producto complejo en el que se distinguen dos especies: una, en proporción de un 40%, de fuerte poder de gelificación, que coagula por la acción de las sales potásicas, y se llamam carragén *kappa*, la unidad estructural, deducida por estudios de rayos X, está formada por dos unidades de d-galactopiranosa sulfatados en posición 4 unidos alternativamente con un resto 3,6-anhidro-d-galactopiranosa:



y otra, en proporción de un 60%, que se denomina carragén *lambda*:



formada por uniones 1-3 de alfa-d-galactopiranosa sulfatada en posición 4.

Los pesos moleculares (viscosimetría) varían entre 100 000 y 800 000, dependiendo de la especie de alga, de su madurez y del grado de despolimerización hidrolítica provocado por la extracción. La forma *lambda* es la más polímera de las dos.

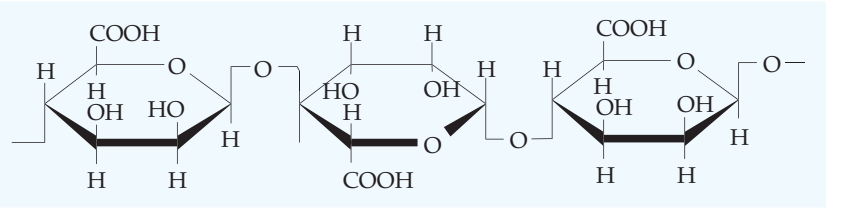
21.4 LAS ALGAS PARDAS (FEOFÍCEAS)

Deben su color pardo al colorante ficofeína. Se utilizan industrialmente varias especies de de los géneros *Laminaria* y *Fucus*; las primeras son algas de profundidad, de hojas grandes y planas y talo largo, ricas en yodo, por lo general; las segundas son plantas de superficie, poco estables, de hojas amplias e irregulares que a veces tienen vesículas cargadas de gas (N_2) para flotar mejor. Su materia mucilaginosa principal es la *algina* o ácido algínico —poliurónido.

Su frecuente contenido en halógenos y azúcares hace que sean más amplias las posibilidades de su aprovechamiento industrial (véase apartado 21.2).

21.4.1 Constitución de la algina

La algina o ácido algínico es un ácido poliurónico, de un peso molecular entre 200 000 y 250 000. Según FREY y PRESTON, la parte de algina procedente de la pared celular es de carácter preferentemente glucurónico y la correspondiente a la sustancia intercelular de tipo manurónico. Esta última parece, en principio, que es la más fácilmente extraíble y, por ello, la predominante; se trataría de un polímero lineal del ácido d-manurónico:



Su parecido con el ácido péctico (Capítulo 16) explica la analogía de aplicaciones de las alginas y las pectinas y su competencia en el campo de las aplicaciones prácticas.

Repárese también en la analogía entre la constitución del ácido algínico y la de la celulosa (Capítulo 17); los esqueletos polisacáridos son idénticos, con la sustitución del $-CH_2OH$ de la celulosa por $-COOH$ en el ácido algínico y la diferencia de posición de uno de los OH del anillo.

21.4.2 Extracción integral de las algas pardas

Su producto es la *algina* y las materias primas: *Laminaria*, *Macrocistis*, *Eklonia* y *Ascophillum*.

Sin entrar en mayores detalles, se describe a continuación un procedimiento de aprovechamiento integral de las algas pardas, de las laminarias en particular —ricas en iodo— resultado de la combinación de varias propuestas recogidas de la bibliografía.

Las algas escurridas y oreadas se muelen al tiempo que se extraen con agua acidificada —para insolubilizar la algina— a la que pasan por exósmosis los cristaloides. Se obtiene así:

a) *Una disolución acuosa* que puede concentrarse a vacío para obtener una "sal integral" de uso en veterinaria por su riqueza en sales, azúcares y halógenos (iodo). También pueden separarse estos componentes por cristalización fraccionada y beneficiarse por separado las sales y azúcares (manita; no para edulcorante, sino como polialcohol para plastificantes, resinas alquídicas, etcétera) y el yodo.

b) *Un residuo insoluble* constituido por algina, celulosa y proteínas, que puede a su vez:

1) Molerse a gran finura, secarse en tambores y cortarse la película formada para obtener una algina bruta apta para aprestos y colas, o
2) Tratarse en un malaxador, con formol, para insolubilizar las proteínas del protoplasma y luego añadir disolución de CO_3Na_2 y obtener una pasta bruta de alginato sódico que sometida a la acción del agua deja un residuo insoluble que contiene la celulosa y las proteínas y da una disolución de alginato sódico.

   Esta disolución se decolora (ClONa) y de ella se precipita el ácido algínico (pH = 3). El ácido puro precipitado se filtra, lava y seca. Se obtienen unos 500 kg de algina de cada tonelada de algas (secas).

21.4.3 Derivados del ácido algínico

Todos tienen como fundamento el aprovechamiento del carácter alcohólico y/o ácido de la algina.

Los grupos OH son difíciles de eterificar —¿impedimento estérico?, ¿alta viscosidad del alginato sódico?—. La esterificación, en cambio, marcha bien; se han obtenido ésteres de ácidos orgánicos e inorgánicos (acetatos, propionatos, butiratos, nitratos, sulfatos). Ninguno de estos derivados ha logrado interés industrial.

Los grupos carboxilo se salifican fácilmente, presentando interés industrial las sales de Na y Mg, solubles y también las de Ca, insolubles[1]. La esterificación con alcoholes exige condiciones que degradan mucho el polímero. Industrialmente, los ésteres de mayor interés son los producidos fácilmente por reacción de la algina húmeda con los óxidos de etileno o de propileno, e incluso con epóxidos superiores; estos últimos ya no son solubles en agua, pero sí en disolventes orgánicos. Estos alginatos orgánicos tienen viscosidades altísimas aun en disoluciones extremadamente diluidas; además son insensibles a los ácidos y a los cationes polivalentes.

[1] Los insolubles se disuelven en agua amoniacal y al evaporar dejan una película insoluble en agua y disolventes orgánicos, que se ha propuesto emplear para proteger alimentos (tripa artificial, por ejemplo) y para tratamiento superficial del papel.

21.5 APLICACIONES GENERALES DE LOS FICOCOLOIDES

En líneas generales, las aplicaciones industriales de los ficocoloides se basan en su naturaleza polimérica unida a la presencia en las cadenas de grupos liófilos modificados o no por tratamiento químico. Son, en concreto, estas cuatro características:

1. Elevada viscosidad de sus disoluciones acuosas, aun a muy baja concentración.
2. Capacidad dispersante de estas disoluciones.
3. Capacidad gelificante de las disoluciones; las de algina, por tratamiento con cationes divalentes, como el Ca^{2+}, y las de agar y carregén por enfriamiento.
4. Posibilidad de obtener películas y, en algún caso, fibras.
5. Cultivo de microorganismos, en Microbiología.

Dada la significación del carácter macromolecular, se comprende la importancia de que durante el proceso de extracción o purificación de los productos ocurra la menor despolimerización posible, teniendo en cuenta la labilidad del eslabón oxídico. Recuérdese que, según la fórmula de STAUDINGER, la viscosidad intrínseca, η, de una disolución macromolecular es proporcional al grado de polimerización, P, a igualdad de concentración c:

$$\eta = \eta_r - 1 = kcP$$

siendo η_r la viscosidad relativa de la dispersión respecto a la del disolvente puro.

En virtud de 1 se emplean estas sustancias *para espesar* productos alimenticios —como sopas, salsas, mermeladas, yogures, etc.—, y productos farmacéuticos, cosméticos, tintas y otros.

En virtud de 2 se utilizan *para evitar la sedimentación de dispersiones* de sólidos —pinturas al agua, por ejemplo—, *para mejorar la plasticidad de tierras*, arcillas y pastas dentífricas; como *aditivos para la leche en polvo* y el polvo de cacao, para hacerlos más fácilmente humectables; *para moldes de prótesis dental* —especialmente la algina, capaz de dar "réplicas" de gran precisión.

La capacidad *gelificante* se utiliza en *repostería* —jaleas, flanes—; en *farmacia* —emolientes, supositorios—; en *cosmética* —fijadores de pelo, geles desodorantes y perfumes sólidos—; en *microbiología*, para cultivos de ciertos microorganismos; en *papelería*, para tratamientos superficiales del papel. El gel de algina "vulcanizado" con S_2C o Cl_4C da una masa de alta resiliencia empleada para rodillos de máquinas de escribir. La industria textil los emplea como *aprestos*.

La *obtención de películas* es particularmente importante en el caso de la algina, cuyas disoluciones con ácido tánico producen películas análogas al celofán, pero menos quebradizas. El alginato sódico se puede hilar y da una *seda artificial* que se estabiliza con sales de Be, incoloras. Los hilos de alginato sódico son absorbibles por los tejidos humanos, lo que permite utilizarlos en cirugía como *catgut*.

Se estima que la producción mundial de ficocoloides alcanza un valor superior a los 100 millones de dólares. Su crecimiento ha sido enorme en los últimos años.

Sin embargo, son objeto de gran competencia en casi todas sus aplicaciones por los coloides macromoleculares obtenidos a partir de la celulosa (Capítulo 17), como la carboximetilcelulosa, la etilcelulosa, etc., las pectinas y los derivados del almidón (Capítulo 16) e incluso las gelatinas animales (Capítulo 15). Con vistas al abarata-

miento de los mucílagos marinos, quizá el problema principal a considerar sea la economía de los métodos de recogida de las algas y la producción en condiciones tales que sea posible una verdadera economía de escala.

21.6 LAS ALGAS MICROSCÓPICAS (FITOPLANCTON)

Las algas superiores que se acaban de estudiar, aun siendo importantes, representan sólo 1/500 de la producción vegetal marina. La masa de fitoplancton es enorme; admitido que el volumen oceánico es de $1{,}5 \cdot 10^{18}$ m^3 y sabido que el contenido en fitoplancton oscila entre 0,005 y 5 g/m^3 (producto seco), resulta un total medio de

$$1{,}5 \cdot 10^{18} \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-6} = 3{,}75 \cdot 10^{12} \text{ t fitoplancton}$$

o sea, algo más de medio millar de toneladas *por habitante del planeta*. Sin embargo, el problema de su aprovechamiento es su dilución, que como se indica en la expresión anterior es del orden de las 2,5 ppm, como promedio[1].

Aunque todavía no parece haberse llegado a resultados industriales, el aprovechamiento del fitoplancton es tema que preocupa a muchos investigadores.

Se tiende en tal sentido a buscar la manera económica de lograr la multiplicación artificial y rápida del fitoplancton, suministrando al agua marina, en depósitos adecuados, CO_2, luz y los elementos nutrientes y oligoelementos que sean precisos. Y agitación. Se ha llegado a multiplicar por mil la población algar, que separada por filtración podría emplearse, acondicionada, para extraer componentes útiles o como forraje, e incluso como alimento humano.

La composición del medio y otras condiciones externas —grado de iluminación, agitación , temperatura— permiten variar la calidad de los productos entre límites tan extensos como los que se indican a continuación, logrados en el laboratorio con cultivos de *Clorella pyrenoidosa*, según MARGALEF:

proteínas, porcentaje	hidr. de carbono, porcentaje	grasas, porcentaje
46,4	33,4	20,2
7,9	15,0	77,1

(contenidos referidos a producto seco).

Por otra parte, ARNON, de la Universidad de California, basado en la gran actividad fotosintética de los cloroplastos, aún aislados de las plantas, ha dado un paso interesante hacia la síntesis *in vitro* de azúcares y almidones irradiando con luz solar las suspensiones acuosas de estos catalizadores —extraídos de la algas— e inyectando CO_2:

$$n\,CO_2 + n\,H_2O \xrightarrow{\text{luz}} (CH_2O)_n + n\,O_2$$

[1] Es análogo el problema del oro contenido en el agua del mar: A cada habitante de la Tierra *nos tocan* unas 15 t del preciado metal, pero su dilución, del orden de miligramo por metro cúbico, hace imposible su aprovechamiento, actualmente.

Acaso estas directrices que se han comentado tan someramente sean el comienzo de una proeza más de la investigación futura puesta al servicio de la alimentación de la Humanidad, que crece a ritmo "explosivo" (Davies) con la consiguiente necesidad de nuevos recursos para nutrición.

21.7 OTROS DATOS SOBRE LA INDUSTRIA DE LAS ALGAS

La industria algar española es la primera de Europa en producción y en calidad de productos. Acusa dificultades para el aprovisionamiento de materias primas, por lo que parte de ellas se importan (costa sahariana). Hay en España cinco fábricas con capacidad para unas 1500 t/a, de cuya producción se exporta la mayor parte, alrrededor de un 85%.

El precio de los productos varía mucho según calidad y condiciones comerciales de adquisición; puede oscilar entre las 5000 y 40 000 ptas./kg, para productos industriales. La agarosa reactivo alcanza cotizaciones de cientos de miles de pesetas.

EJERCICIOS

1. ¿ Cuáles son las analogías y las diferencias estructurales y químicas entre la algina, el ácido péctico y la celulosa, por una parte, y el almidón y el carragén, por otra?
2. ¿En qué propiedades de los ficocoloides se funda su aplicación industrial?
3. Desde el punto de vista estructural, ¿qué precaución especial debe tenerse en cuenta al extraer los ficololoides para que no pierdan calidad? ¿Qué condiciones de la extracción pueden influir desfavorablemente en tal sentido?
4. Trácese un diagrama de flujo del proceso de extracción completa de un cultivo de *Laminaria flexicaulis*. Coméntese críticamente en cada etapa del proceso los medios químico-técnicos que podrían utilizarse.
5. Previa consulta biliográfica ampliatoria, expónganse los métodos posibles para recuperar el iodo como elemento, a partir de la disolución acuosa que resulta de la extracción de las algas feofíceas de profundidad.
6. ¿Qué fundamento tiene el que la investigación actual se preocupe del fitoplancton marino?

BIBLIOGRAFÍA

T. LEVRING, H. SA. HOPPE y O. J. SCHMIDT: *Marine Algae, survey of research and utilisation*. Cram. Cruyter and Co. Hamburgo, 1965.

O. SCHMIDT y A. HOPPE: "Nuevas aportaciones acerca de las materias contenidas en las algas". *Chem. Ztg/Chem. Apparatur. 89* (16 549 (1965).

R. KOHLER: "Chemie de l'acide alginique", *Chim. et Ind., 73* (2) 283 (1955).

R. MARGALEF: "Presente y futuro de las algas como fuente de materias primas". *Arbor* (C. S. I. C.) *112.* 543, abril 1955.

O. J. SCHMIDT y G. LOOSE: Dechema Kolloquium 5 nov. 1965, en Frankfurt, sobre las algas marinas como alimento. *Chem. Ing. Technik, 38* (5) 585 (1966).

VARIOS: IV Int. Symposium on Chemistry of Natural Products. Butterworths, Londres, 1967.

R. L. WHISTLER: *Industrial Gums*. Acad. Press. N. York-Londres, 1973.

R. L. DAVIDSON: *Handbook of Water Soluble Gums and Resins*, Mc. Graw-Hill Book Co., 1979.

J. M. SOROA: Modernas industrias españolas de algas marinas. *Ing. Quím.*, **52**, 41 (1973).

F. E. FIRTH: *The Encyclopedia of Marine Resources*. Van Nostrand Reinhold Co. N. York.

ÍNDICE ALFABÉTICO

Abono, 266
metabolismo, 266
químico, 267
ternario, 270
Acabado del cuero, 458
Aceite
curtiente, 458
Diesel, 323
secante, 582
obtención, 585
Acetaldehído, 362, 369, 371
Acetato
de celulosa, 548
de vinilo, 366, 369
Acético
ácido, 362, 364, 367, 369, 371
anhídrido, 371
Acetilcelulosa, 366
Acetileno, 345, 362, 382, 400
adición al, 369, 371
aprovechamiento del, 369
carbonilación, 370, 373
ciclopolimerización, 370, 374
cloración del, 369, 371
craqueo a, 351
dimerización, 369, 372
etinilación, 370, 372
hidratación, 369, 371
vinilación, 370
Acetona, 365, 371
Acidez índice, 564
Ácido
acético, 362
acrílico, 411
adípico, 362
algínico, 617
cianhídrico, 362, 423
clorhídrico, 146
obtención de, 146
de cámara, 235
de Glover (torres), 235
digálico, 456
elágico, 456
fórmico, 411
fosfórico, 251, 256
gálico, 456
graso, 558
aplicaciones, 567
derivados fluorados, 588
diferencia, 559
éster vinílico, 579
nafténico, 297
nítrico, 418
aplicación del, 420
concentración, 420
pícrico, 366
pinónico, 494
quebúlico, 456
Ácido (*continuación*)
quebulínico, 456
sulfúrico, fabricación, 233
por el procedimiento Bayer de doble contacto, 239
por el procedimiento Külmann a presión, 239
tereftálico, 367
Acondicionamiento de la pasta: blanqueo, 541
Acrilato, 411
Acrílico
ácido, 374
ésteres, 374
Acroleína, 365
Acuchillado, 454
Adípico, ácido, 373
Aditivos, 330
Adobado, 455
Agar-agar, 615
Agaroide, 615
Agotamiento de las materias primas, 10
Agua, 94
aspectos económicos y legales de la depuración, 99
características del, 96
como recurso, 94
de mar
cambio iónico, 124
composición, 116
congelación, 122
contaminación, 147
depuración química, 126
destilación, 119
electrodiálisis, 124
extracción con disolventes, 124
hidratos de desalinización, 124
obtención de agua potable, 117
ósmosis inversa, 123
salinidad, 116
descomposición, 100
en ciclos termoquímicos, 107
electrólisis, 102, 103, 105
en el Planeta, 94
en la industria, 94
natural, 95
tratada, reutilización, 100
tratamiento, 97
Aguarrás, 493, 494
Aire
aprovechamiento del N_2 y O_2, 73
aprovechamiento químico-industrial, 48
como materia prima, 47
destilación, 51, 59, 61
enriquecido, 68
puro, composición, 48
Alabastro yesoso, 214
Albertol, 494
Álcali activo, 538
Álcalicelulosa, 547
Alcanfor, 494
Alcohilación, 310

Alcohilación (*continuación*)
al núcleo, 366
Alcohol butílico terciario (TBA), 322
Aldehído glutárico, 458
Aldol, 371
Alfarería, 178
Alga, 612
feofícea, 612
industria, 621
industrial, 613
roja, 612
Algez, 214
Algina, 617
Alginato orgánico, 618
Alílico, alcohol, 365
Alimentación ganadera, 600
Almidón, 464, 470
cationizado, 474
entrecruzado, 474
esterificado, 473
estructura, 467
eterificado, 473
hidrolizado de, 471
modificado, 470
oxidado, 473
pregelatinizado, 471
Alpechín, 561
Alquitrán, 382
Alúmina, 278
a partir de arcilla, 187
Aluminosilicato, 152, 278
Aluminosis, 207
Alunita, 278
American Cianamid Co., método de, 144
Amilopectina, 467, 469
Amilosa, 467, 468, 469
Amonal, 430
Análisis
cuantitativo, 387
del carbón, 387
técnico o inmediato, 387
Anhídrido
carbónico, 414
maleico, 367
Antidetonante, 321, 362
Antracita, 386, 391, 395
Apelambrado, 454
Aprovechamiento
químico (del N_2 y O_2 del aire), 73
químico-industrial del aire, 48
Árbol del Pará, 492
Arcilla, 152, 278
análisis y ensayo, 177
de uso cerámico, 176
industrias derivadas, 175
minerales de, 173
plasticidad, 172
propiedades, 171
Arcilla (*continuación*)
refractariedad, 176
Arco eléctrico, 72
Argón, 64
Armour, proceso, 578
Aromáticos, 345
aprovechamiento, 374
transformación, 345
Asfaltos, 298, 303
índice de penetración, 332
preparación, 332
Azúcar, 474
caña de, 475
extracción y procesado, 477
fabricación, 478
producción mundial, 484
valor energético, 477
Azufre
lábil, 224
obtención por reducción del SO_2, 230
Balata, 497
Barniz, 515
composición, 516
Base aromática del carbón, 390
BASF, 352
Batido, 444
Beckmann, transposición de, 369
Benceno, 345, 374, 375
Benzoico, ácido, 374
Bienes no renovables, 24
producción mundial de algunos, 24
Biomasa vegetal, 464
Biovidrios, 164
Bisfenol, 366
Bisulfito cálcico, 231
Bitumen, 390
Blanqueo, tipos, 543
Bomba
de calor, 39
incendiaria, 251
Bouveault y Blanc, método, 577
Boxcalf, 458
Brillantez, 541
Briqueteado, 393
Bromo, 128
Bromuros, 128
Buckingham, teorema de, 326
Buna, 369, 505
Butadieno, 362, 367-369, 371-373
Butanol, 371
Buteno, 345, 362
Buteno-1, 367
Buteno-2, 367
Butindiol, 372, 373
Butirolactona, 373
Cabritilla, 458
Cal
apagada, 194

Cal (*continuación*)
para construcción, 195
Calcopirita, 221
Caldo viejo, 454
Calor de explosión, 430
Caña de azúcar, 474
Caolín, 278
Capa de ozono, alteración o rotura, 82
Caprolactama, 368
Caramelización, 480
Carbón, 382, 385
análisis, 387
base aromática, 390
clasificación, 391
constitución, 388
estructura, 390
formación, 386
gasificación, 382, 383, 393
subterránea, 437
hidrogenación, 382
hidrólisis alcalina, 437
limpio, tecnología, 434
oxidación directa, 437
pirogenación, 393, 395
porvenir, 437
tipos, 385
tratamiento en bocamina, 391
Carbonato
potásico, 286
sódico, 129
aplicaciones, 135
Carbonilo, 411
Carboquímica, 382, 400
Carborundum, 169, 185
Carbosilita, 169
Carburo de silicio, 169
Carnalita, 279
Carragén, 615
Caseína, 443, 446
Catequina, 456
Cátodo
de hierro, 138
de mercurio, 139
Caucho, 497
aditivo al, 502
artificial, 508
especial, 512
control de la polimerización, 510
de síntesis 504
espuma de, 503
frío, 509
Hoffman, 505
monómeros, 505
natural, 495, 497
polimerización estereordenada, 510
reacciones de polimerización, 507
regenerado, 504
tecnología, 498
Caucho (*continuación*)
tecnología
especial, 500
virgen, 498
Célula
de combustible, 435
de diafragma, 141
de membrana, 141
Celulosa, 528
aprovechamiento por vía química, 545
marina, 614
regenerada, 548
Cemento, 194, 197, 206
aluminoso, 206
de alto horno, 206
de escorias, 206
fabricación del, 202
frío, 197
portland, 195
puesta en obra, 203
puzolánico, 206
producción mundial, 208
propiedades, 202
rápido, 197
rebajado, 206
resistente, 197
Cenizas, 388, 432
de la combustión, 432
de pirita, 197
Central
eléctrica, 44
termoeléctrica, 432
Cerámica
avanzada, 183
clásica productos de la industria, 178
Cerámicos, recubrimientos, 186
Cerillas, 251
Chicharrón cárnico, 561
Chimenea, 85
costes de una, 88
descarga de, 88
Churre, 448
Cianamida cálcica, 266
Cianuro, 362
Ciclo
combinado de gasificación integrada, IGCC, 434
del fósforo en la naturaleza, 247
Diesel, 322
Linde, 56
mixto Linde-Claude, 56
Ciclododecanona, 369
Ciclonita, 427
Cicloolefina, 370
Cinética de la vulcanización, 500
Cistina, 452
Claisen, síntesis, 584
Clasificación del carbón, 391
Claus, proceso, 315

Clínquer de cemento, 195
  portland, fabricación, 197
Clorato potásico, 290
Cloro activo
  a partir de ClH, 145
  aplicaciones, 143
  obtención por electrólisis de ClNa, 138
  sin sosa, 144
Clorocaucho, 503, 504
Cloruro, 279
  anhidro, 410
  de etilo, 362
  de polivinilo, 344
  de vinilo, 365, 369
  potásico, 284
  sódico
    coeficiente de utilización, 135
    descomposición con SO_4H_2, 129
    electrólisis, 137
    industrias derivadas, 128
CO_2, 414
Coadyuvante de la vulcanización, 501
Coagulación, 446
  de proteínas, 443
  y separación, 444
Cola, 446, 450, 451
Colágeno, 450, 452, 456
  fibra de, 453
Colofonia, 493, 494
Colorante, 410
Columna Linde, 59
Combustible, 399, 408
  nuclear, 32, 33
Combustión
  del carbón
    nuevas técnicas, 434
    y medio ambiente, 432
  en lecho fluidizado
    a presión, PFBC 434
    circulante, CFBC, 434
  parcial de fracciones petrolíferas, 100
Competencia carbón-petróleo, 383
Complejo edáfico, 265
Composición
  del aire puro, 49
  química de los vidrios, 158
Compostado, 599, 602
Composto
  obtención, 599
  orgánico, 15
Compresión, relación de, 321
Compuestos de potasio, 278
Concentración
  del ácido nítrico, 420
  máxima admisible (MAC), 84
Conglomerante aéreo, 194
Conos de Seger, 178
Conradson, 323
Conradson (*continuación*)
  ensayo, 323
  índice, 323
Constitución del carbón, 388
Consumo de electricidad (en los países de la CEE), 35
Contaminación, 5
  atmosférica, 47, 74, 385
    efectos de la, 79
    remedios para la, 85
  extramural, 15
  fabril, 16
  química, 595
Contaminantes
  del aire, 76
  industriales, 76
Conversión
  de un hidrocarburo, 347
  del CO, 412
Copolímeros de estireno, 344
Coque, 311, 382, 388, 396
  combustible, 399
  destilación a alta temperatura, 396
  fabricación, 396
  índice de inhibición, 384
  siderúrgico, 382
Coquería, 393
Coquización, 308
Corium, 452
Coste de fabricación de O_2, 69
Craqueo, 304
  a etileno, rendimiento máximo de, 346
  a olefinas, 345, 349
  catalítico, 308
  térmico, 304
Crecimiento cero, 75
Crema dental, 251
Cresol, 368
Cristal
  de cuarzo, estructuras, 155
  líquido, 511
Cristalización, 444
  de la lactosa, 443
Cristalón, 169
Cristobalita, 153
Cromo, 457
Cuajo, 446
Cuarzo, 152
Cuero, 451
  engrasado, 458
  secado, 458
Cultivos de proteínas, 14
Cumeno, 366, 374
Curtido, 451, 453, 456
  al cromo, 457
  blanco, 457
  condensante, 458
  mineral, 457
  vegetal, 456

Curtiente, 456
  sintético, 456
Deacon, procedimiento de, 130
Decoloración, 562
Degrás, 458, 459
Dehydag, método, 576
Depilado, 454
Derivados
  clorados y fluorados, 362
  de la roca fosfática, productos industriales, 248
Dermis, 451-453
Derrik, 300
Desarrollo sostenido, 12, 75
Desasfaltado, 316
Descarbonatación, 414
Descremado, 443-445
  industrial, 443
Desfangando, 562
Desgomado, 562
Deshidrociclación, 312
Deshidrocloración, 366
Deshidrogenación de las cadenas cíclicas, 312
Deshidroisomerización, 312
Deslecitinación, 562
Desmargarinado, 564
Desodorización, 562
Desparafinado, 316, 564
Destilación
  a alta temperatura (coque), 396
  del aire, 51, 59
    (Claude), 61
  o pirogenación, 393
Desulfuración, 314, 409
Detergente, 571
  aplicación, 574
Detonación, 319
Devitrita, 157
Dextrina, 472
Diagrama
  de Jaenecke, 287
  entropía-temperatura, 51
Dicloroetano, 365
Dicloroetileno, 365
Dicobaltooctocarbonilo, catalizador, 374
Digálico, ácido, 456
Diisocianato, 410
Disolvente, 362
Dow, método de, 128
Ebonita, 503, 504
Ecoantropológico, tetraedro, 14
Economía
  circular, 17
  del hidrógeno, 108, 111
Efecto invernadero, 79, 432, 433
Elágico, ácido, 456
Elastasa, 452
Elastina, 452
Electrólisis del agua, 101, 102
Electrólisis del agua (*continuación*)
  economía de la, 105
Electrolito, polímero sólido, 104
Electrolizadores, 142
  comerciales (del agua), 103
Eliminación de las adherencias, 454
Emery-Colgate, método, 568
Emisión de gases nitrosos, 433
Encalado, 454
Endurecimiento del cemento, 204
Energía
  de fisiones nucleares, 33
  de las mareas, 31
  eléctrica
    en España, 36
    en la industria química, usos, 36
  en la industria química, producción, 37
  eólica, 31
  geotérmica, 33
  hidráulica, 31
  oceánica, 32
  producción mundial, 432
  térmica solar, 30
  y medio ambiente, 40
Enmiendas, 266
  del suelo, 267
Ensayo Conradson, 323
Ensimado, 449
Epiclorhidrina, 366
Epidermis, 452, 454
Epoxi, 366
Epsomita, 284
Equivalencias
  energéticas de las fuentes primarias, 42
  entre unidades de trabajo o energía, 42
Esencia de trementina, 493
Esmaltes, 515
  vítreos, 163
Espectro energético del Sol, 28
Espuma de caucho, 503
Estado vítreo, 154
Estandóleo, 582, 583
Estandolización, 583
Estearina de lana, 449
Éster metílico, 410
Ésteres glicólicos, 365
Esterilización, 444
Estirenado, aceite, 583
Estireno, 374
Estructura del carbón, 390
Estructuras carbonosas, 388
Etanal, 364, 367
Etanol, 364, 371
  de etileno, 345
Etanolamina, 364
Éter celulósico, 551
Etilbenceno, 374
Etileno, 345, 362

Etileno (*continuación*)
óxido de, 364, 366
polimerización del, 349
Etilo, cloruro de, 366
Etiltetrahidronaftaleno, 297
Eutrofía, 574, 595
de lagos y embalses, 252
Eutrofización, 574
Evacuación de ceniza, 432
Evaporadores, 119
Expansión
isentálpica del aire, 53
isentrópica del aire, 54
Explosión, 429
calor de, 430
velocidad de, 430
Explosivo, 427
características, 430
celulósico, obtención, 546
de nitración, 428
de seguridad, 430
estabilidad química, 431
físico, 432
iniciador, 430
multiplicador, 430
poder rompedor, 431
propulsor, 430
rompedor, 430
sensibilidad al choque, 431
Extracción con disolventes, 393
Fabricación
azucarera, 478
de papel
aditivos utilizados, 543
fundamentos, 542
del vidrio, 160
Factis, 585
Factor de caracterización FK, 298
Falkenburg, 585
Fascia, 452
Fedotief 135
Feldespatos, 152, 278
Fenol, 366, 368, 374, 375
Fermentación etílica, 596
Fertilización, 261
bases científicas, 263
del suelo, 262
Fertilizante(s), 261, 279
consumo relativo, 272
de acción gradual, 268
de lenta disolución, 269
evolución mundial del consumo, 271
fosfatado, 247
industria española, 273
la industria de los, 270
líquido, 268
Fibra, 453
artificial, obtención, 546
Fibra (*continuación*)
celulósica, propiedades, 550
de colágeno, 453
textil, 363
Ficocoloide, aplicaciones generales, 619
Fischer-Tropsch, 357
Fisión nuclear, 34
Fitoplancton, 620
Flocage, 455
Flor, 452, 454
Flora marina, 611
Flujo
energético, 29
térmico, 39
Formación del carbón, 386
Formaldehído, 362, 427
Formamida, 411
Formiato de metilo, 411
Formol, 458
Fosfato
amónico, 259
bicálcico, 253
calcinado, 249
monocálcico, 253
Fosfórico térmico, 261
Fosforita, 246
Fósforo
blanco, 251
obtención, 249, 250
rojo, 251
y derivados, 247
Fosgeno, 410
Fotosíntesis, 30
Fotovoltaico, efecto, 30
Fraccionamiento del crudo, 302
Fracciones petrolíferas, 303
Fraguado del cemento, 204
Friedel-Craft, 362
Frío, producción de, 51
Fruto cítrico, 487
Ftálico, anhídrido, 375
Fuelóleo (fuel-oil), 334
ligero, 303
pesado, 303
Fuerza explosiva, 431
Gas(es), 382
de chimenea, 433
de ciudad, 393
de combustión, 432
de gasificación, 407
de petróleo, 316
de refinería (GLP), 303
de síntesis, 357, 362, 383, 393
del aire
combinación química, 71
separación, 69
física, 48
natural, 293, 334

Gas(es) (*continuación*)
natural
en España, 336
ventajas de, 336
noble, 50, 64
pobre, 403
sulfuroso, concentración del, 230
Gasificación, 393, 402
a metano, 409
con aire, 403
con oxígeno, 403
con vapor, 403
del carbón, 71, 100, 382, 383
factores que influyen en la, 404
gases de, 407
integrada, ciclo combinado, 434
subterránea del carbón, 437
técnica de la, 406
Gasoductos, 336
Gasógeno, 405, 406
Gasóleo (gas-oil), 303, 322
Gasolina, 317
directa, 303
estructura química, 318
sin plomo, 321
volatilidad, 318
Gel de sílice, 168
Gelatina, 450
Geótono, 299
Glaserita, 279
Glicérido, 558
Glicerina, 365, 366, 559
Gliceroftálica, resina, 584
Glicina, 452
Glicol, 365
etilénico, 364
propilénico, 366
Gluten, 467
GNL, 336
Goma, 498
de látex, 503
éster, 494
Gradiente térmico normal, 87
Grasa, 443, 450
aplicación, 579
composición, 560
consistente, 332
constitución, 558
desdoblamiento, 566
extracción, 560
interesterificación (transesterificación), 575
método hidrogenación, 580
refino, 561
saponificación, 569
transformación por el grupo carboxilo, 565
Gravímetro, 299
Gres, 178
Guayule, 496
Gutapercha, 497
Halita, 279
Helio, 50, 65
Hemicelulosa, 528
Herschell, 330
Hexacloroetano, 371
Hexahidrobenzoico, ácido, 374
Hexametildiamina, 373
Hexametileno-diamina, 368
Hexametilenotetramina, 427
Hidracina, 420
Hidraulicidad, 194
de la cal, 194
Hidrocarburos, 294, 296, 297, 312
conversión, 347
descomposición, 354
deshidrociclación, 312
deshidrogenación, 312
deshidroisomerización, 312
gaseosos, 297
hidrocraqueo, 312
isomerización catalítica, 312
líquidos, 297
pirólisis, 346
Hidrocraqueo, 313
Hidrodesulfuración, 314
Hidroformilación, 366
reacción de, 424
Hidrogenación, 393, 400
del carbón, 382
Hidrógeno, producción industrial, 100
Hidrólisis
alcalina del carbón, 437
de la celulosa residual, 598
Hidrosulfito, obtención, 231
Hidrotratamiento, 313
Hidróxido sódico
electrólisis, 137
Hidroxilamina, 375
Hipertrofía, 574
Holocelulosa, 528
Homogeneización, 444
Horno, 200
de fluidización para obtención de cal, 194
rotatorio, 200
vertical, 200
Wisconsin (para producir NO), 73
Hostatec, 515
Hueso, 450
Hulla, 382, 385, 391, 392, 395
Hülls, método, 352
Humus, 265
Hypanol, 517
IFP, método, 146
Igepon, 578
Índice
de ácido volátil, 564
de cetano, 322, 323

Índice (*continuación*)
de ceteno, 323
de Conradson, 324
de correlación, 298
de dienos, 564
de hidroxilo, 564
de inhibición de coque, 348
de octano (IO), 312, 319
de viscosidad, 329
Diesel, 323
Industria
de la mezcla $CO + H_2^{\downarrow}$, 412
de la mezcla $CO_2 + H_2$, 424
papelera, contaminación producida, 543
petrolquímica
aplicación de los productos de la, 344
inversiones, 343
química
concepto, 2
derivada del CO, 410
derivada del NH_3, 418
desarrollo, 2
española, 4, 21
datos, 21
extranjera, 22
resinera, 495
vidriera, 158
Iniciador, 428
Instalación industrial (para aire líquido), 67
Investigación y desarrollo, 22
Ion cromo, 457
Iones de cambio, 265
IP, técnicas de separación de gases, 358
Isoamileno, 369
Isobutano, 367
Isobuteno, 367, 368
Isoftálico, ácido, 375
Isomerización catalítica, 312
Isoparafinas, 297
Isopentano, 369
Isopreno, 368, 369, 373
Isopropanol, 342, 364
Isotáctico, 363
Jabón, 571
Jaeneke, diagrama de, 132
Juarda, 448
Juen-Ikumo, procedimiento, 126
Kainita, 279
Kefir, 445
Kieserita, 279, 284
Kriptón, 65
Kubiersky, método, 128
Lab, 446
Laca, 515
Lactosa, 443
Ladrillos, 178
Lana, 448
Langbeinita, 279
Lanolina, 449
Látex
de varios orígenes, 496
del caucho, 496
Laurinlactama, 369
Leblanc, procedimiento, 130
Leche, 442
composición, 442
concentración, 445
concentrada, 445
condensada, 445
descremada, 445
en polvo, 445
esterilización de la, 444
UHT, 444
Lejía
de cocción, 535
negra, 536
Leonita, 279
Leucita italiana, 278
Levadura inorgánica, 251
Leviatán, 449
Licor
blanco, 538
verde, 540
Lignificación, 530
Lignina, 528
Lignito, 385, 391, 392
Linoxina, 582
Lisina, 362
Lissapol, 368
Lluvia ácida, 81, 432, 433
Lodos de perforación, 300
Low, método de, 146
Loza, 178
Lubricación, 325
Lubricantes, 325, 328-330
aditivos para, 330
condiciones exigibles, 329
untuosidad, 328
Ludwigshafen, método, 372
Mac Coull, 330
Macrounidad energética, 43
Madera, 528
aprovechamiento industrial, 532
constitución de la, 528
destilación seca, 555
hidrólisis, 552
Magnetohidrodinámica, 435
Maleico
aceite, 583
anhídrido, 374
Maltenos, 332
Manita, 618
Mantequilla, 443
Margas, 197
Markuson, 298
Marroquinería, 458

Materia grasa
beneficio químico-industrial, 565
identificación, 564
Material refractario, 252
Materias primas
agotamiento, 10
de gasificación, 399
no renovables, 7, 9
renovables, 12
cosecha, 13
Mazoni, método, 570
Mckee, 326
Medio ambiente
y combustión del carbón, 432
y energía, 40
Melaza, 481-483
Mercaptano, 373
Metacrilato de metilo, 364
Metales
en los RSU, 604
tratamiento, 252
Metanal, 367
Metaneros, 336
Metanización, 596
catalítica, 413
Metanol, 367, 425, 427
aplicación del, 427
Metil terbutil éter (MTBE), 322
2-Metilbuteno-1, 369
2-Metilbuteno-2, 369
Metiletilcetona, 367
Metilnaftalina, 374
Método
a la sosa, 536
al sulfato o Kraft, 536
al sulfito, 535
de alta presión, 568
Dorr, 256
Leblanc, 286
Micas, 152, 278
Micorriza, 266
Miera, 492
beneficio, 493
Mineral
de arcilla, 169
estructura, 170
púrpura, 228
Mispiquel, 221
Modificadores de la red vítrea, 156
Monómero del caucho, 505
Mugre, 448
Multiplicador, 429
Múltiplos y submúltiplos de unidades, 25
Nafta pesada, 303
Naftalina, 374
Naftenos, 297
Nata, 445
Natta, 363
Negro
de gas, 411
de huesos, 451
de humo, 355, 362, 369
método de canales, 356
método de horno, 356
método térmico, 356
tipos, 355
Neón, 65
Neopreno, 369, 372
Nitrato, 279
amónico, 420
de celulosa, 550
potásico, 287
Nitrilo acrílico, 362, 365, 366, 369
Nitrofosfato, 258
Nitrógeno, 48
Nitrometano, 362
Nitrosa, 374
Noque, 457
Norelac, 585
Nutrientes de los vegetales, 261
Nylon, 362, 368
Nylon 6,6, 373
Octilcresol, 368
Octilfenol, 368
Octílica, fracción, 368
Olefina, 345
adición de ácidos, 366
amoniación, 366
aprovechamiento, 363
cloración, 365
clorhidrinación, 366
craqueo a, 347
hidratación, 364
oxidación, 364
polimerización, 363
separación, 360
Oleína de lana, 449
Óleum, 235
Opoterapia, 451
OPPAU, 145
Orlieb y Muller, 286
Oseína, 450
Oxidación
del amoníaco, 70
directa, 437
del carbón, 437
Óxido nítrico (NO), 71
Oxígeno, 48
coste de fabricación, 69
de tonelaje, 67
líquido, 64
Oxima, 369
Oxo, reacciones, 366
Pancreatina, 455
Papel
aditivos utilizados en la fabricación, 543

Papel (*continuación*)
contaminación producida por la fabricación, 543
fundamentos de la fabricación, 542
Parafinas, 297
aprovechamiento, 362
Paraxileno, 367
Pasta
blanqueo, 541
celulósica, 533
Kraft, 537
mecánica, 534
química, 535
químico-mecánica, 540
Pasteurización, 444
Pectina, 486, 530
Pentacloroetano, 371
Pentaeritrita, 371, 427
Pentrita, 427
Perclorato potásico, 290
Percloroetileno, 371
Peristón, 372
Perlon, 368, 375
Pesticida, 595
Petrolatum, 332
Petróleo, 293, 294, 383
caracterización, 296
catalizadores, 310
constitución, 296
y caracterización, 294
consumo, 294
explotación, 294, 299
extracción, 294
prospección, 294
refino, 294
sondeo, 294
transporte, 294
origen, 294, 296
reservas, 294, 295
tipos, 298
Petroleoquímica, 342
Petrolquímica, 342, 395
norteamericana producción, 343
producción, 342
técnicas, 344
Phillips, catalizador, 351
Piedra caliza, 192
Piel, 451-454
acuchillado, 454
adobado, 455
apelambrado, 454
de peletería, 459
depilado, 454
eliminación de las adherencias, 454
encalado, 454
piquelado, 455
purga, 455
rendido, 455
reverdecimiento, 454
Pigmento, 519
Pino resinero, 492
Pintura, 515
aplicación, 520
composición, 516
fabricación, 520
industria española, 525
protectora contra la corrosión, 521
Piquela, 457
Piquelado, 455
Pirita, 221
ceniza, 228
compleja, 220, 221
composición, 221
flotada, 222
horno de tostación, 226
tostación, 222
Pirogalol, 456
Pirogenación, 382, 393, 555
del carbón, 394
Pirólisis 354
Pirrolidona, 373
Pirrotita, 221
Planta de oxígeno, 63
Planta marina, 612
Plasma, llama muy ionizada, 73
Plástico, 362
obtención, 546
Platforming, 312
Pliofilm, 504
Plomo-tetraetilo, 321, 366
Poder
emisivo radiante, 39
gelante, 486
rompedor, 431
Poliamida, 368
Poliamida-12, 369
Policarbón, 357
Policarbonato, 366
Policloruro de vinilo, 587
Polietileno, 368
de alta densidad, 344
de baja densidad, 344, 350
Polifosfato amónico, 260
Poliglicol, 364
Polihalita, 279
Poliisobutileno, 368
Polimerización del caucho, 510
Polímero
de injerto, 551
de interés actual (caucho), 513
muy fluorado, 515
Poliuretano, pintura de, 518
Pólvora, 279
Polvos de gas, 130
Porcelana, 178, 182
Porvenir del carbón, 437
Potasa cáustica, 287

Potasio, ciclo, 278
Potencia calorífica, 388
Potencial
  anódico, 141
  catódico, 141
  explosivo, 430
Procedimiento químico, 5
Proceso
  a la nitrocelulosa, 549
  al acetato, 548
  al xantato o xantogenato, 547
  cerrado, producción en, 17
  cuproamoniacal, 549
Producción
  en proceso cerrado, 17
  energética, 28
    mundial, 432
Producto
  de carbonilación, 411
  sulfatante, 224
Prolina, 452
Propanolaminas, 366
Propenal, 365
Propergol, 362, 420, 421
Propileno, 345, 362, 374
  óxido, 366
  polimerización, 363
Proteína, 443, 451
Pulpa, 482
Pulpeo
  ácido, 535
  alcalino, 536
  proceso de, 534
Punto de anilina, 323
Purga, 455
Puzolanas, 205
Queratina, 452, 454
Queroseno, 303
Queso, 446
Química fina, 363
Quimifobia, 18
Rayón, 362
Reacción
  de hidroformilación, 424
  de polimerización del caucho, 507
  fotoquímica, 81
  nuclear, 34
Reactor térmico, 34
Reciclado, 10
Recubrimientos cerámicos, 186
Recursos, 7
  energéticos terrestres, 29
  existencia y duración, 23
  renovables, 14
Reductor metalúrgico, 399
Refinería, productos de, 316
Refinerías españolas, 302
Refino, 301
Refino (*continuación*)
  físico, 315
  químico, 315
Reformado, 312
  catalítico, 345
Regenerador Fränkl, 57
Remolacha, 475, 476
Rendido, 455
Rendimiento
  de combustión de los combustibles, 43
  de corriente, 139
  electroquímico, 139
  energético, 139
Renina, 446
Reppe, 369, 370
Reproductor rápido, 34
Requesón, 446
Reservas, 7
  duración de las, 8
Residuo, 5, 592
  agrícola, 594
  clase, 592
  concepto, 592
  de origen vital, 595
  forestal, 594
  industrial, 592
  minero, 592
  origen vital, 593
  producción en España, 593
  sólido
    en bruto, tratamiento (ENADIMSA), 607
    gestión, 606
    urbano (RSU), 601
  tóxico, 592
Resina
  alcídica, 517
  de condensación, 427
  epoxídica, 518
  policarbonato, 410
  poliéster, 366
Resinato, 493
Reutilización de las aguas tratadas, 100
Reverdecimiento, 454
Ricino, 585
Roca
  fosfatada, 246
  fosfórica, 253
    aprovechamiento, 247
Rompedor, 428
RSU, 602
  fraccionamiento y reciclado, 603
  incineración, 602
  metales, 604
  sistema de tratamiento, 602
Rubón, 503
Sacarificación, 552
  ácida procesos de, 553
Sacarosa, 474

Sacarosa (*continuación*)
aplicaciones, 484
Sachanen, 298
Sachse, 352
método, 352
Sal dura, 278
Sangre, 451
Sapamina, 573, 577
Saponificación, 569
índice, 564
Schönita, 279, 284
Schroeder, método, 146
Scotchgard, 588
Secatividad (grasa), 581
Seda artificial, 362, 547
Silicato
de calcio, 196
de sodio, 153
Sílice
propiedades generales, 153
pura, obtención, 166
Silicona, 513
Silvina, 279
Silvinita, 279
Sindiotáctico, 363
Síntesis
de Fischer-Tropsch, 425
del amoníaco, 414
química, 400, 408
Sistema SiO_2—Al_2O_3, 181
Slotte, 330
Snia-Viscosa, método, 375
Sodio metal, 137
aplicaciones, 138
Sol, espectro energético, 28
Solivap green, 127
Solvay
método, 130
Process Co., método, 145
torre, 132
Sommerfeld, 326
Sosa caústica 135
por electrólisis, 138
por ferrito, 135
Suarda, 448
Subproductos, 5
Succínico, ácido, 374
Suelo
agrícola, 264
enmienda, 267
fertilización, 262
Suero, 447, 451
Sulfan, 233
Sulfato, 279
amónico de gases sulfurosos
método de piritas españolas, 232
método Katasulf, 231
metálico, 225
Sulfato (*continuación*)
metálico
tensión de descomposición, 225
potásico, 284
Sulfidez, 538
Sulfito, obtención, 230
Sulfocloruro de alcohilo, 458
Sulfolane, 368
Sulfuro de carbono, 362
Super
de alta concentración, 255
ordinario, 255
triple, 255
Supercemento, 205
Superconductores, 185
Superfosfato, 253
cálcico, 450
Sustitución, 10, 11
Sutton, fórmula de, 85
Tanino
gálico, 456
hidrolizable, 456
Tecnología
del carbón limpio, 434
del caucho, 498
especial del caucho, 503
Teflón, 362
Temperatura
de explosión, 430
en la atmósfera, variación vertical, 87
Tenería, 454
Tensoactivo, 571-574
Tep (toneladas equivalentes de petróleo), 28
Tereftálico, ácido, 375
Terilénico, polímero, 375
Terpina, 494
Terpineol, 494
Tetracloroetano, 371
Tetraedro ecoantropológico, 14
Tetrahidrofurano, 373
Thermofor, 306, 307
Tinte, 458
Tiocol, 512
Tioésteres, 374
Tipos de carbón, 385
Tizard y Pye, 318
TNT, 374
Tobermorita, 204
Tolueno, 345, 374, 375
Toxicología industrial, 84
Tóxicos, límite de emisión para algunos, 89
Tratamiento en bocamina, 392
Trementina, 492, 493
esencia de, 493
Tricloroetano, 365
Tricloroetileno, 371
Tricloruro de hierro, método, 145
Tridimita, 153

Trifenilmetano, colorantes, 410
Trigaloil-glucosa, 456
Trilita, 429, 430
Triton K-60, 577
Turba, 385
Twitchell, método, 567
Undecilénico, ácido, 587
Unidades, múltiplos y submúltiplos, 25
Untuosidad, 327, 328
Uperización, 444
Urea, 266, 422
Uretánico, aceite, 583
Valor añadido, 2
Vectra, 515
Vegetales, nutrientes, 261
Velocidad de explosión, 431
Vidrio(s), 154
  comerciales, 159
  con aditivos, 163
  Corning, 156
  de seguridad, 163
  de sílice, 154
  especiales, 157, 159, 162
  óptico, 159
  refractario, 157
  sodocálcico, 154
  soluble, 167
Vinilacetileno, 369, 372
Vinilbenceno, 374
Vinilo, 370
Vinilpirrolidona, 372
Visbreaking, 308
Viscosidad, índice de, 368
Vitrocerámicos, productos, 163
Vulcanización, 363, 499
  cinética, 500
  coadyuvantes, 500
Watson, 298
Wecker, método, 563
Weldan, método, 130
Wilke, 368
Winterización, 564
Wollastonita, 157
Xileno, 345, 374, 375
Yacimiento potásico, 278
Yeso, 214
  aprovechamiento del azufre contenido, 217
  fabricación, 215
  industria, 216
  piedra de, 214
  puesta en obra, 216
  reducción microbiológica del, 217
Yodo índice, 564
Yogur, 445
Zeolita(s), 575
  sintéticas, 310
Ziegler, catalizador, 351, 367, 368

Esta página se ha dejado intencionadamente en blanco

Ángel Vian Ortuño

Introducción a la Química Industrial

EDITORIAL REVERTÉ
www.reverte.com